			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	**16 S**	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

15 Сера

15.1. Элемент

15.1.1. Введение

Сера встречается в свободном виде во многих местах на Земле и поэтому известна с доисторических времен. Фактически из числа элементов-неметаллов только сера и углерод были известны людям в древности. Упоминания о сере имеются в многочисленных письменных источниках, начиная от описания легендарного разрушения огненным дождем Содома и Гоморры [1] и до недавнего открытия, что сера (вместе с серной кислотой) представляет собой основной компонент атмосферы Венеры. Несомненно, этот элемент был известен египтянам в XVI в. до н.э., и Гомер ссылается на использование серы для окуривания [2]. Плиний Старший [3] пишет о присутствии серы на вулканических островах и в других местностях Средиземноморья, рассказывает об использовании серы в религиозных церемониях и для окуривания жилищ, описывает ее применение при валянии шерсти, отбеливании тканей и изготовлении древних «спичек» и указывает четырнадцать медицинских достоинств этого элемента.

Черный порох, который произвел революцию в военном деле в XIII в., оставался единственным средством приводить в движение снаряды вплоть до середины XIX в., когда был изобретен бездымный порох, содержащий пироксилин (нитроклетчатку) (1846 г.), нитроглицерин (1846 г.) и кордит (1889 г.). Черный порох — смесь селитры (KNO_3), порошкообразного угля и серы в соотношении 75 : 15 : 10 по массе — был изобретен китайскими алхимиками более тысячи лет назад [4]. Первый известный рецепт черного пороха (в отличие от зажигательных смесей и фейерверков) обнаружен в китайских военных руководствах 1044 года, а его использование в пушках (бомбардах) известно по крайней мере с 1128 г. Арабский и европейский порох как по составу, так и по технологии получения ведут свое происхождение от китайского. На Западе черный порох впервые был применен в военных целях в битве при Креси (26 августа 1346 г.), но пушкам недоставало маневренности, и своей сокрушительной победой Эдуард III обязан главным образом лучникам, с которыми французские войска вступили в схватку вначале. Однако к 1415 г. черный порох приобрел решающее значение при осаде Гарфлёра Генрихом V, и его возрастающее применение в подвижных полевых пушках, морской артиллерии и ручном огнестрельном оружии стало доминирующим фактором мировой истории на следующие 500 лет. Параллельно с этим, но практически независимо в Европе шло развитие алхимии и химии серы, росла химическая промышленность, основанная на производстве и использовании серной кислоты (с. 60). Некоторые из ключевых моментов истории химии серы приведены в дополнении 15.1, а более полное описание можно найти в источниках [5–8].

15.1.2. Распространенность и нахождение в природе

Содержание серы в земной коре составляет 0,0340%, главным образом в виде соединений. Она занимает шестнадцатое место по распространенности среди химических элементов вслед за барием (0,0390%) и стронцием (0,0384%); содержание серы в земной коре примерно вдвое выше, чем у следующего за нею углерода (0,0180%). Более ранние расчеты оценивали содержание серы на Земле в пределах 0,0300–0,1000%. Сера широко распространена в

Дополнение 15.1. История химии серы

Доисторическое время	Сера («огненный дождь») часто упоминается в Библии [1].
~800 г. до н.э.	Окуривание горящей серой описано у Гомера [2].
~79 г. н.э.	Распространение в природе и множество способов применения серы описаны Плинием Старшим [3].
940	Серная кислота упоминается персидским ученым и врачом Абу-ар-Рази.
1044	Самый ранний из известных рецептов черного пороха (Китай) [4].
1128	Черный порох применен в пушках-бомбардах (Китай).
~1245 г.	Черный порох «открыт» независимо в Европе Роджером Бэконом (Англия) и Бертольдом Шварцем.
1661	Действие загрязнения воздуха в Лондоне диоксидом серы драматично описано Карлу II Джоном Ивлином (с. 52).
1746	Введено в практику получение H_2SO_4 в свинцовых камерах (Дж. Робек; Бирмингем, Великобритания); этот способ немедленно вытеснил громоздкий и малопроизводительный процесс под стеклянным колоколом (с. 60).
1777	А. Лавуазье предположил элементарный характер серы, хотя даже в 1809 г. эксперименты Гемфри Дэви (вероятно, с образцом, содержащим примеси) показали «присутствие» в ней кислорода и водорода.
1781	Н. Дейе впервые обнаружил соединения серы в растениях (в корнях щавеля и хрена).
1809	Установлено, что сера является химическим элементом (Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар).
1813	Сера обнаружена в желчи и крови животных (Г. Фогель).
1822	В. Цейзе открыл ксантогенаты (например, состава EtOCSSK). В 1834 г. он получил первый из меркаптанов (EtSH) (см. также с. 270).
1831	П. Филипс в Бристоле (Великобритания) получил патент на контактный процесс для получения SO_3 и H_2SO_4 (первоначально применялся платиновый катализатор, впоследствии он был заменен катализатором на основе V_2O_5).
1835	Впервые получено соединение S_4N_4 ($S_2Cl_2 + NH_3$, М. Грегори); рентгеноструктурный анализ этого соединения провел М. Бугер в 1936 г.
1839	Чарльз Гудьир (США) открыл способ вулканизации натурального каучука нагреванием с серой.
1865	Геологоразведчики при бурении скважин в поисках нефти открыли большие залежи серы под 150-метровым пластом зыбучих песков в Луизиане.
1891–1894	Г. Фраш разработал промышленный процесс извлечения серы с помощью перегретой воды.
1912	Э. Бекман криоскопически (в расплавленном иоде) установил, что ромбическая сера состоит из молекул S_8.
1923	Геохимическая классификация по В. Гольдшмидту, введено понятие «халькофилы» (с. 8).
1926	Ф. Астон открыл изотопы ^{33}S и ^{34}S; ранее (1920 г.) он определил масс-спектрометрически только изотоп ^{32}S.
1935	Рентгеноструктурным анализом установлено циклическое строение молекулы S_8 (Б. Уоррен, Дж. Беруэлл).
1944	Серу впервые получили из природного газа; к 1971 г. этот источник наряду с сырой нефтью стал давать примерно одну треть мировой добычи серы.
1950	Впервые получено соединение SF_4 (Дж. Силвери и Дж. Кейди).
1951	Впервые получен спектр ЯМР для серы ^{33}S (С. Дарматти и Г. Уивер).
1972	В атмосфере Венеры советским космическим аппаратом «Венера-8» обнаружены сера и серная кислота (в 1978 г. это подтвердили американские исследования с помощью аппарата «Пайонир-2»).
1973	М. Шмидт и А. Кутоглу с сотрудниками получили и исследовали S_{18} и S_{20}.
1975	Две независимые группы исследователей в США обнаружили металлические свойства и сверхпроводимость полимерного соединения $(SN)_x$ (с. 76).

природе, но концентрация редко оказывается достаточной, чтобы добыча ее была экономически выгодна. Сера — элемент вездесущий, что, вероятно, связано с ее присутствием в природе как в неорганических, так и в органических соединениях и с тем фактом, что она может существовать по крайней мере в пяти степенях окисления: –2 (сульфиды, H_2S и сероорганические соединения), –1 (дисульфиды S_2^{2-}), 0 (элементарная сера, простое вещество), +4 (SO_2) и +6 (сульфаты). Три наиболее важных промышленных источника следующие:

1) элементарная сера (простое вещество) на шапках соляных куполов в США и Мексике и осажденные эвапоритовые отложения на юго-востоке Польши;
2) H_2S в природном газе и сырой нефти и сероорганические соединения гудронированного песка, нефтьсодержащих глинистых сланцев и угля (последние два также содержат включения пирита);
3) пириты (FeS_2) и другие сульфиды металлов.

Вулканическая свободная сера также широко распространена, она имела большое экономическое значение вплоть до XX в., но сейчас используется мало. Она встречается в горах, окаймляющих Тихий океан, в Исландии и в Средиземно-

море, особенно в Турции, Италии, прежде также на Сицилии и в Испании.

Элементарная сера на шапках соляных куполов, вероятнее всего, образовалась в результате деятельности анаэробных бактерий, восстанавливающих сульфатные осажденные породы (главным образом гипс и ангидрит). Пласты также связаны с углеводородами, которые служат источником энергии для анаэробных бактерий, использующих вместо O_2 серу в роли акцептора водорода с последующим образованием $CaCO_3$, H_2O и H_2S. Сероводород может затем окисляться до коллоидной серы или образовывать гидросульфид кальция и полисульфиды, которые реагируют с CO_2, выделяемым бактериями, что ведет к осаждению кристаллической серы и вторичного кальцита. Однако H_2S может выделяться из системы, и тогда известковые шапки будут свободны от серы. Фактически среди более чем 400 известных соляных куполов, существующих в береговой и удаленной от берега зонах Мексиканского залива, только 12 содержат запасы серы, имеющие промышленное значение (5 в Луизиане, 5 в Техасе и 2 в Мексике). Добыча серы описана в разд. 15.1.3.

Большие эвапоритовые отложения элементарной серы в Польше были найдены только в 1953 г., но с тех пор они дали значительный вклад в экономику этой страны, которая к 1985 г. стала одним из мировых лидеров по добыче серы (с. 9). Сера встречается вместе с вторичным известняком, гипсом и ангидритом; полагают, что она получается при восстановлении сульфатов углеводородами под действием бактерий. Образующийся при этом сероводород усваивается другими бактериями с выделением серы как продукта их жизнедеятельности, она накапливается в их телах и остается после их гибели.

Еще одна широко распространенная форма нахождения серы в природе — это H_2S в природном газе и сероорганические соединения в сырой нефти. Хотя промышленное производство элементарной серы из такого сырья впервые удалось осуществить в США лишь в 1944 г., в настоящее время это главный источник серы в США, Канаде и Франции, и в последние десятилетия указанное сырье приобретает все большее значение. Конечно, сера также содержится во многих растительных и животных белках, три из важнейших аминокислот содержат серу: цистеин $HSCH_2CH(NH_2)COOH$, цистин (дицистеин) $\{-SCH_2CH(NH_2)COOH\}_2$ и метионин $MeSCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$.

Нефтяные глинистые сланцы также представляют собой источник серы, хотя в них, в отличие от битумного песка, который содержит сырую нефть и H_2S, сера находится преимущественно в виде пирита. Американские нефтяные сланцы содержат ~0,7% серы, причем на 80% это сера пиритов. Большие запасы этого сырья есть также в Бразилии, бывшем СССР, Китае и Африке, хотя в настоящее время их не рассматривают как промышленный источник серы. Уголь тоже содержит около 1–2% серы и таким образом может служить огромным потенциальным источником серы, а в настоящее время является источником атмосферных загрязнений (с. 52). Ежегодно добывается свыше $3 \cdot 10^9$ т угля, но из него извлекается всего 500 000 т серы (в пересчете на H_2SO_4) из потенциально возможных 50 млн т.

Третий важный источник серы и ее соединений — это сульфидные минералы. Геохимическая классификация элементов по В. Гольдшмидту (1923 г.), которая составляет основу всех последующих исследований в этой области, предлагает разделение элементов на четыре группы: *халькофилы*, *сидерофилы*, *литофилы* и *атмофилы* [9]. Элементы-халькофилы (от греч. χαλκος — медь; φιλος — любить) ассоциируются с медью. Это преимущественно элементы 11–16-й групп периодической системы, которые встречаются в природе главным образом в виде сульфидных минералов (вместе с железом, молибденом и в меньшей степени — металлами семейства платины, как показано на рис. 15.1). Некоторые примеры наиболее важных сульфидных минералов приведены в табл. 15.1, а структурная химия и реакционная способность сульфидов металлов обсуждается на с. 32.

Пирит («ложное золото», FeS_2) — один из самых распространенных сульфидных минералов и главное сырье для получения серы. Он часто встречается в виде массивных линз, а также минеральных жил и вкраплений. Самые крупные запасы пирита, имеющие промышленное значение, простираются от Севильи (Испания) на запад в Португалию; на месторождении Рио-Тинто в провинции Гуэльва одна из минеральных линз имеет протяженность 1,5 км и толщину 240 м и содержит 48% серы (в чистом FeS_2 53,4% серы). Другие крупные месторождения пирита находятся на территории бывшего СССР, в Японии, Италии, на Кипре и в Скандинавии. Наиболее важные сульфидные минералы, не содержащие железа, — это производные Cu, Ni, Zn, Pb и As.

Наконец, сера встречается во многих местностях в виде сульфатов электроположительных элементов (см. гл. 4 и 5) и в меньшей степени — в виде сульфатов Al, Fe, Cu, Pb и др. Гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и

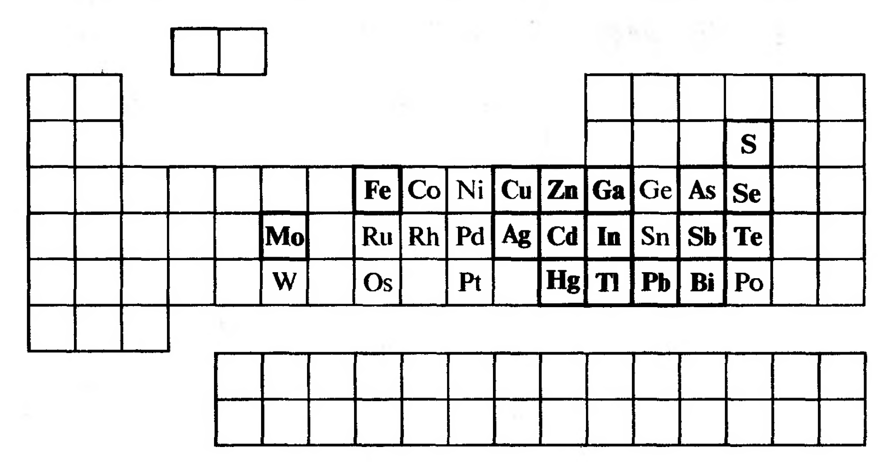


Рис. 15.1. Положение элементов-халькофилов в периодической таблице; эти элементы (особенно выделенные жирным шрифтом) встречаются в природе в основном в виде сульфидных минералов; у элементов, указанных обычным шрифтом, эти свойства проявляются в меньшей степени

Таблица 15.1. Некоторые сульфидные минералы (жирным шрифтом выделены те, которые преобладают или имеют большое значение)

Название	Идеализированная формула	Название	Идеализированная формула
Молибденит	**MoS_2**	**Галенит** (свинцовый блеск)	**PbS**
Тунгстенит	WS_2	**Реальгар**	**As_4S_4**
Алабандин	MnS	**Аурипигмент**	**As_2S_3**
Пирит («ложное золото»)	**FeS_2**	Диморфит	As_4S_3
Марказит	**FeS_2**	**Стибнит**	**Sb_2S_3**
Пирротин (троилит)	**$Fe_{1-x}S$**	Висмутин	Bi_2S_3
Лаурит	RuS_2	Пентландит	$(Fe, Ni)_9S_8$
Линнеит	Co_3S_4	**Халькопирит**	**$CuFeS_2$**
Миллерит	NiS	**Борнит**	**Cu_5FeS_4**
Куперит	PtS	**Арсенопирит**	**FeAsS**
Халькозин (медный блеск)	**Cu_2S**	Кобальтин	CoAsS
Аргентит (серебряный блеск)	Ag_2S	Энаргит	Cu_3AsS_4
Сфалерит (цинковая обманка)	**ZnS**	Бурнонит	$CuPbSbS_3$
Вюрцит	ZnS	Прустит	Ag_3AsS_3
Гринокит	CdS	Пираргирит	Ag_3SbS_3
Киноварь (вермиллион)	**HgS**	**Тетраэдрит**[а)]	**$Cu_{12}As_4S_{13}$**[а)]

[а)] Имеется другой ряд, где As замещается на Sb; в обоих рядах происходит частичное замещение Cu на Fe, Ag, Zn, Hg или Pb.

ангидрит ($CaSO_4$) наиболее известны, но малопригодны для получения серы из-за сложности и высокой стоимости их переработки. Самые большие не используемые запасы серы содержатся в океанах в виде растворенных сульфатов Mg, Ca и K. Подсчитано, что в Мировом океане находится около $1{,}5 \cdot 10^9$ км^3 воды, а в 1 км^3 этой воды — примерно 1 млн т серы в виде сульфатов.

Круговорот серы в природе в мировом масштабе в последние годы тщательно изучался, что обусловлено как нуждами промышленного производства, так и экологическими проблемами [10–17].

15.1.3. Получение и применение серы в виде простого вещества

Серу получают в промышленном масштабе из одного или нескольких источников более семидесяти стран мира; производство серы (во всевозможных формах) в 1985 г. составило 54,0 млн т. Сведения о странах-производителях серы приведены в табл. 15.2.

Вплоть до начала XX в. серу добывали главным образом разработкой вулканических запасов этого

Таблица 15.2. Главные производители серы в 1985 г. (в млн т) [18]

Всего	США	СССР	Канада	Польша	Китай	Япония	Другие
54,0	11,4	9,7	6,7	5,1	2,9	2,5	15,7

элемента, однако в настоящее время на этот тип добычи приходится менее 5% от общего объема производства. В течение первой половины XX в. основным способом добычи серы служил процесс, разработанный в 1891–1894 гг. Г. Фрашем. Он включает закачивание перегретой воды вглубь серосодержащего пласта, а затем выталкивание расплавленной серы на поверхность сжатым воздухом. Этот метод используют для получения серы из шапок соляных куполов в районе побережья Мексиканского залива (США и Мексика) и из осадочных месторождений в западном Техасе, Польше, бывшем Советском Союзе и Иране.

Извлечение серы из природного газа и из сырой нефти впервые было осуществлено в США в 1944 г., а к 1970 г. объем добычи серы из этих источников впервые превысил объем серы, извлекаемой способом Фраша. Главные производители серы из природного газа, который содержит 15–20% H_2S, — это Канада (провинция Альберта) и Франция. США и Япония — крупнейшие производители серы из отходов переработки нефти. Поразительный рост значимости этих источников очевиден из следующих данных (в млн т.): 1950 г. — менее 0,5; 1960 г. — 2,5; 1972 г. — 15; 1985 г. — более 25. Добыча серы из природного газа включает прежде всего отделение сероводорода абсорбцией в моноэтаноламине и затем превращение в серу в соответствии с технологией, разработанной Л. Клаусом в Германии около 1880 г. В этом процессе третья часть сероводорода сжигается для получения SO_2, водяного пара и паров серы; затем SO_2 реагирует с оставшимся H_2S в присутствии оксидных катализаторов, таких как Fe_2O_3 или Al_2O_3, образуя дополнительно воду и пары серы:

$$H_2S + 1^1/_2O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O$$

$$2H_2S + SO_2 \xrightarrow[\text{катализатор, 300 °C}]{\text{оксидный}} {}^3/_8S_8 + 2H_2O$$

Суммарная реакция $3H_2S + 1^1/_2O_2 \longrightarrow {}^3/_8S_8 + 3H_2O$; $-\Delta H = 664$ кДж · моль$^{-1}$

При большом числе реакторов можно достичь 95–96%-ного превращения и извлечения, а строгие законодательные ограничения по загрязнению воздуха заставляют добиваться значения 99%. Аналогичная последовательность реакций используется при получении серы из сырой нефти, за исключением того обстоятельства, что прежде чем получать серу, необходимо извлечь сероорганические соединения и превратить их в H_2S путем гидрогенизации.

Третий крупный источник серы — пирит и родственные сульфидные минералы. Эти руды обжигают, высвобождая газообразный SO_2, который затем обычно используют непосредственно для получения H_2SO_4 (с. 60). Загрязнение воздуха выделяющимся SO_2 в последние 30 лет также стало проблемой и контролируется рядом законодательных актов (с. 52).

Соотношение между серой и серосодержащими соединениями, извлекаемыми разными методами, быстро меняется и часто зависит от природы местных источников сырья. Сравнительные данные для 1985 г. таковы: природный газ — 38%, добыча по Фрашу — 28%, пириты — 18%, разные источники (металлургия, сырая нефть, уголь, гипс, битумы, отходящие газы) — 16%. Сведения о расчетных запасах серы (с учетом существующих технологических и экономических условий) приведены в табл. 15.3; эти запасы могут возрасти более чем в десять раз, если включить еще уголь, гипс, ангидрит и морскую воду.

В настоящее время последние источники экономичны только при особых условиях; как мы уже видели (с. 7), огромные количества SO_2 ежегодно теряются в промышленности с углем.

Извлечение полезных соединений серы из ангидрита (и гипса) может достигаться в основном двумя путями. Способ Мюллера–Кюна, применяемый в Великобритании и Австрии, включает обжиг ангидрита с глиной, песком и коксом во вращающейся печи при 1200–1400 °С:

$$2CaSO_4 + C \longrightarrow 2CaO + 2SO_2 + CO_2$$

Выделяющийся SO_2 затем используют для получения серной кислоты контактным способом (с. 60). По другому способу аммиак и CO_2 можно пропускать в суспензию гипса; при этом получается сульфат аммония, который применяют как удобрение:

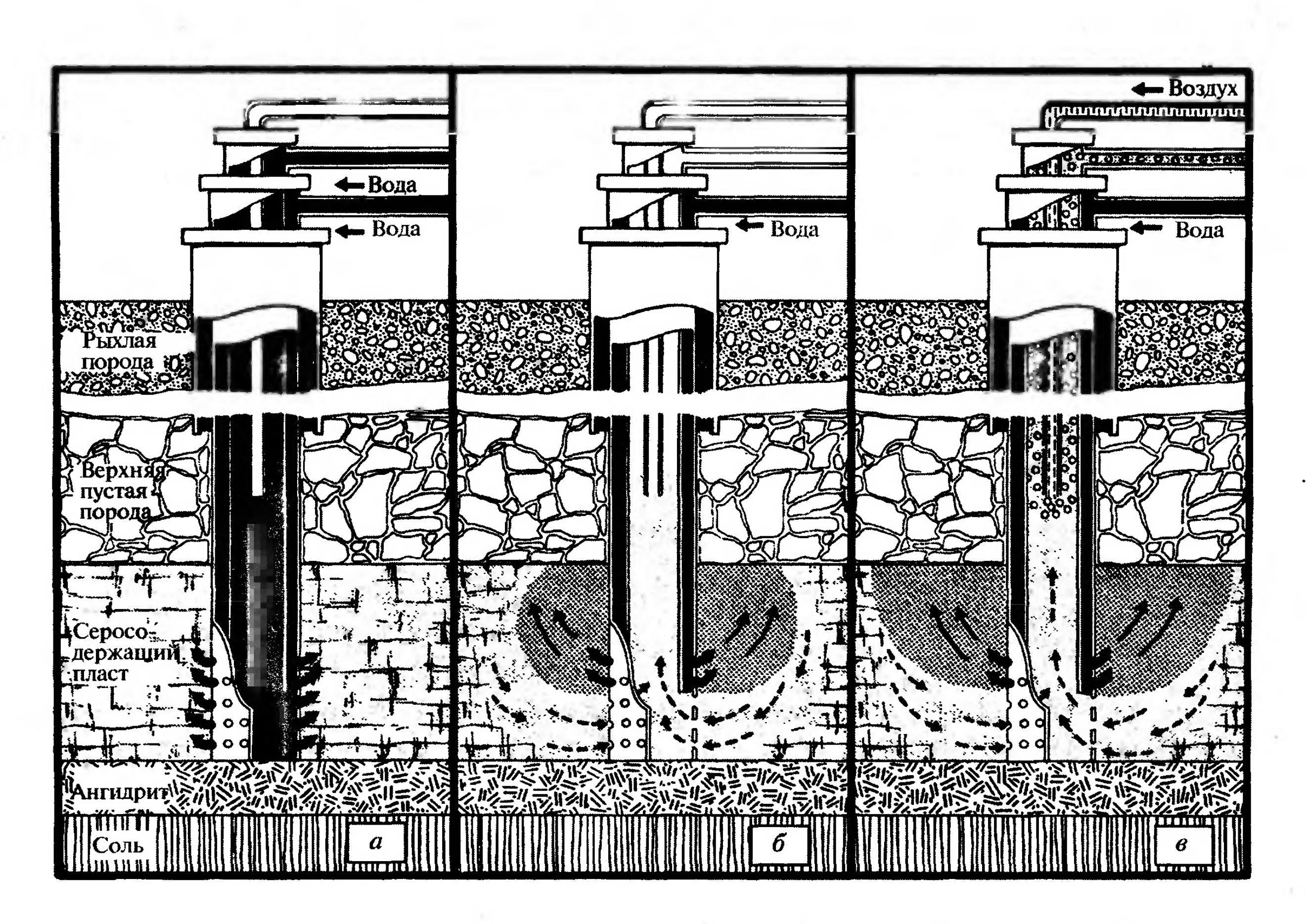
Таблица 15.3. Расчетные мировые запасы серы

Источник	Природный газ	Нефть	Самородная сера	Пирит	Сульфидные руды	Соляные купола	**Всего**
Содержание серы, млн т	690	450	560	380	270	150	**2500**

Дополнение 15.2. Технология Фраша для добычи серы [19]

Технологический процесс плавления подземной серы с помощью перегретой воды и вытеснения ее на поверхность сжатым воздухом разработал и усовершенствовал Герман Фраш в 1891–1894 гг. Первоначально метод был разработан, чтобы преодолеть трудности извлечения серы из соляных куполов, расположенных на большой глубине под болотами и зыбучими песками Луизианы, и сейчас широко применяется повсюду для извлечения природной серы.

Соляные купола обычно располагаются на глубине 150–750 м под уровнем Земли, серосодержащий пласт обычно имеет толщину около 30 м и содержит 20–40% серы. Используя нефтяное буровое оборудование, трубу диаметром 200 мм (8 дюймов) прокладывают сквозь соляной купол к нижней части серосодержащего пласта. Нижний конец этой трубы имеет перфорацию с отверстиями малого размера. Внутри этой трубы помещают другую, диаметром 100 мм (4 дюйма), опуская ее таким образом, чтобы нижний ее конец немного не доходил до конца первой трубы. Наконец, внутри второй трубы концентрически помещают третью диаметром 25 мм (1 дюйм) — для сжатого воздуха. Эту трубу опускают до точки, расположенной несколько ниже, чем половина глубины погружения (рис. *а*). Перегретую воду при 165 °С закачивают под землю через две внешние трубы, и она расплавляет окружающую серу (т. пл. серы 119 °С). Поскольку при данных условиях жидкая сера примерно вдвое тяжелее, чем вода, она течет к нижней части скважины, накачивание воды вниз по 100-миллиметровой трубе прерывают, но статическое давление горячей воды во внешней 200-миллиметровой трубе вынуждает жидкую серу подниматься примерно на 100 м вверх по 100-миллиметровой трубе, как показано на рис. *б*. Затем по центральной 25-миллиметровой трубе закачивают сжатый воздух, который аэрирует расплавленную серу и выносит ее на поверхность земли, где она появляется на выходе из 100-миллиметровой трубы (рис. *в*). Одна скважина может извлекать примерно 35 000 т серы с площади около 2000 м^2 (0,5 акра), и необходимо постоянно закладывать новые скважины. Кроме того, нужны дополнительные скважины для удаления избытка воды, закачанной в пласт.



Способом Фраша можно добывать до 2,5 млн т серы в год. Понятно, что столь масштабное производство требует огромного количества воды (до 5 млн галлонов ежедневно), и сопровождается значительными затратами энергии на бурение скважины, нагревание и закачивание воды.

Расплавленную серу можно транспортировать в жидком виде по трубопроводу, на судах, баржах или в железнодорожных цистернах. Кроме того, ее можно гранулировать или превращать в кусковой материал. Хотя сера добывается способом Фраша в большом количестве, она получается в очень чистом виде. В ней практически нет примесей селена, теллура и мышьяка, а содержание основного вещества обычно равно 99,5–99,9%.

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

Этот способ двойного разложения разработан в Германии и нашел применение в Великобритании с 1971 г.

Примеры использования серы и ее соединений в химической промышленности приведены на диаграмме (см. ниже).

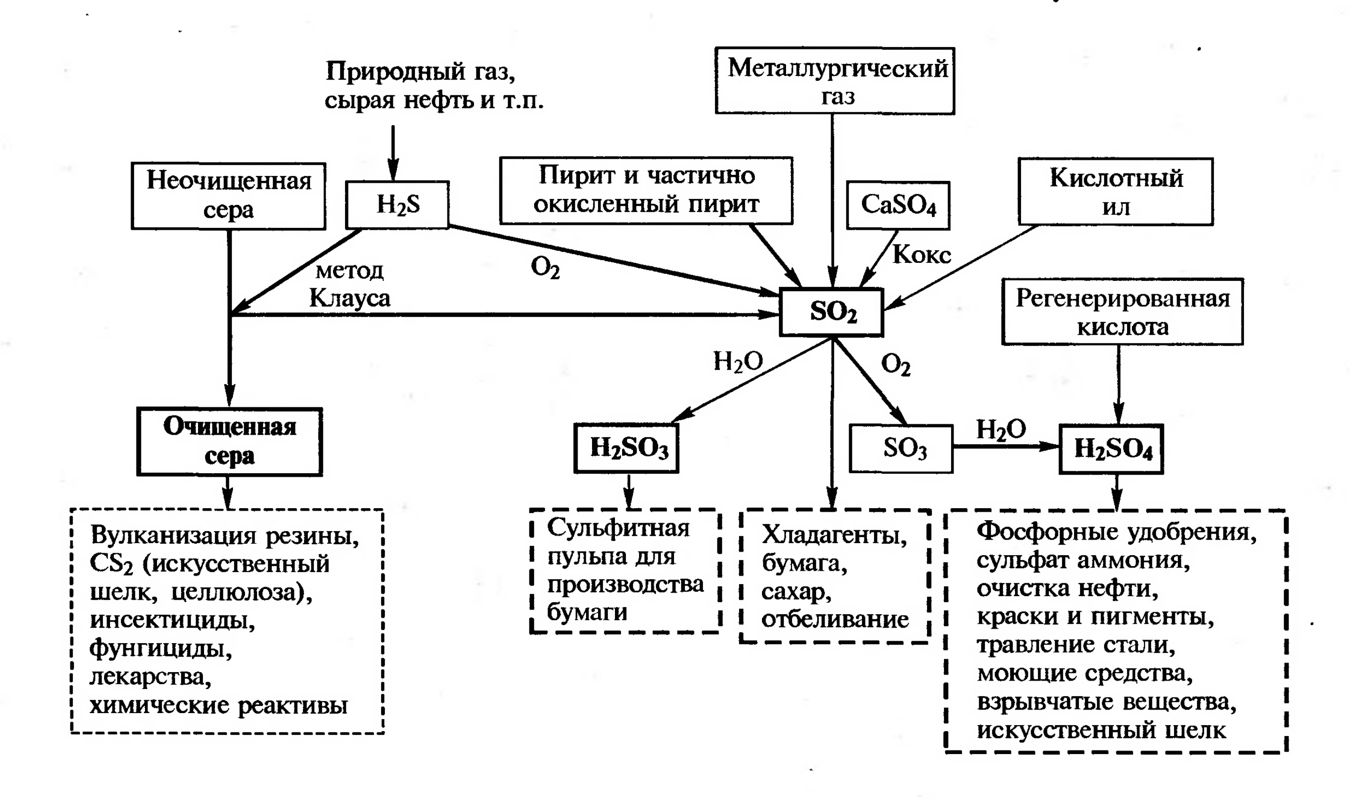
Бóльшая часть серы посредством превращения SO_2 в SO_3 идет на производство серной кислоты, в США доля такого применения серы составляет 88%. Соотношение объемов серы, используемой для производства разных продуктов, дано на рис. 15.2.

Фактически применение серы и ее главных соединений в промышленности настолько широко, что потребление серы в стране часто служит мерой ее экономического развития. Так, США, бывший СССР, Япония и Германия — мировые лидеры мирового производства, в таком же порядке меняется и объем потребляемой в этих страны серы. Более подробное обсуждение применения серы в промышленности можно найти в соответствующих разделах, где рассматриваются соединения серы, и в ряде монографий [20–22].

15.1.4. Аллотропные формы серы [23–25]

Аллотропия серы более обширна и сложна, чем у любого другого элемента (за исключением, пожалуй, углерода после синтеза бесчисленных фуллереновых кластеров, т. 1, с. 264). Это обусловлено как большим разнообразием молекулярных форм, которые получаются за счет катенации –S–S–, так и многочисленными вариантами расположения этих молекул внутри кристалла. Действительно, связи S–S очень разнообразны и подвижны: межатомное расстояние может меняться в широком диапазоне (0,180–0,260 нм) в зависимости от числа и кратности связей, в то время как валентные углы S–S–S меняются от 90° до 180°, а диэдральные (двугранные) углы S–S–S–S от 0° до 180° (рис. 15.3).

По оценкам, энергия связи S–S может достигать 430 кДж · моль$^{-1}$, а энергия стерически незатрудненной *одинарной связи* –S–S–, составляющая 265 кДж · моль$^{-1}$, среди всех гомоядерных одинарных связей уступает только энергии связи в H_2 (435 кДж · моль$^{-1}$) и связи C–C (330 кДж · моль$^{-1}$). Обращает на себя внимание удивительная зависимость свойств жидкой серы от температуры; более ста лет назад впервые наблюдалось быстрое и обратимое ее загустевание в интервале температур 160–195 °C. В течение последних 25 лет наблюдался значительный прогресс в наших знаниях о молекулярной структуре многих кристаллических аллотропных форм серы и о сложных молекулярных равновесиях, устанавливающихся в жидком и газообразном состояниях. Сера уникальна тем, что в настоящее время новые аллотропные формы целенаправленно синтезируют, используя кинетически



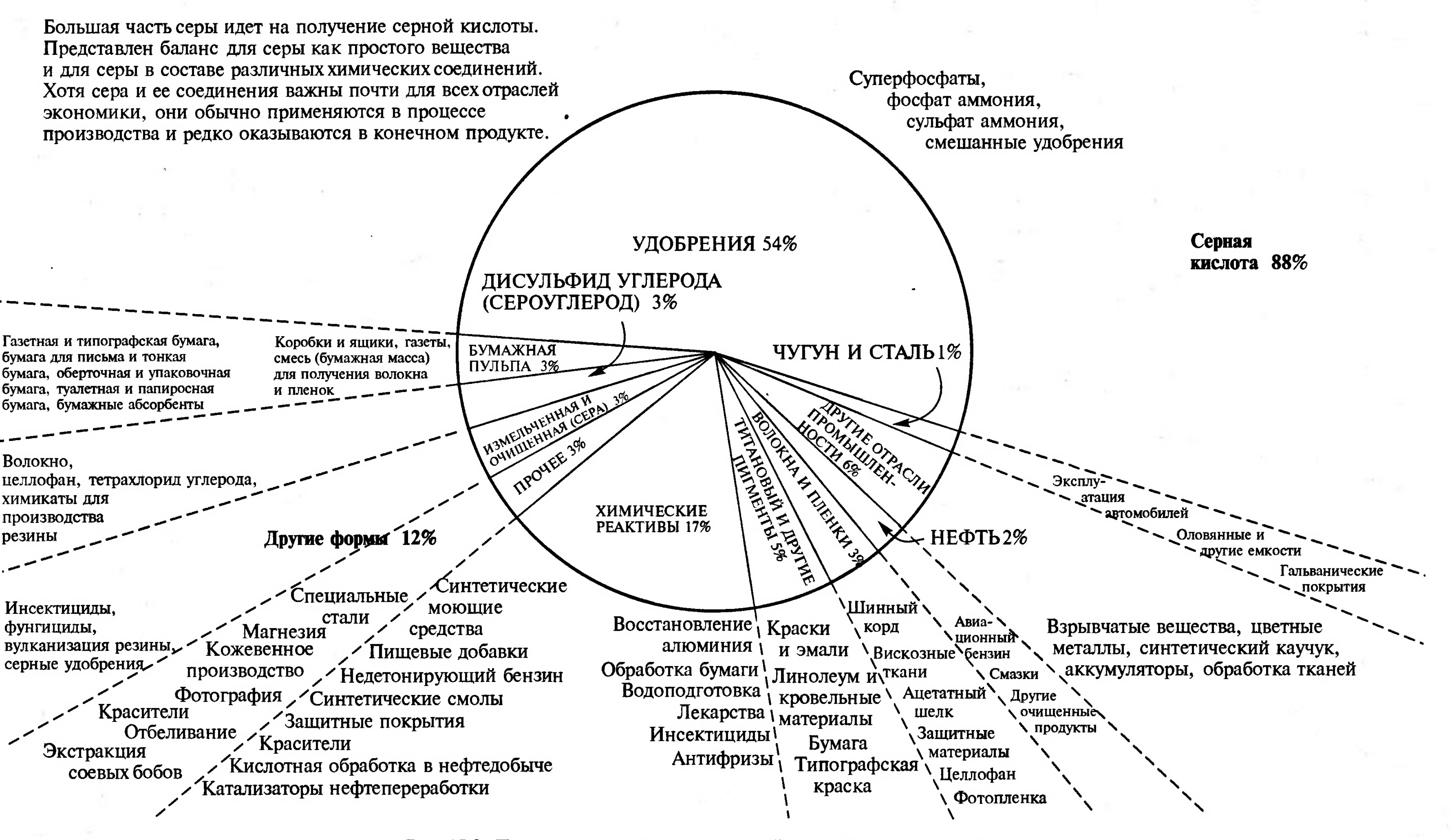


Рис. 15.2. Применение серы в виде серной кислоты и в другом виде

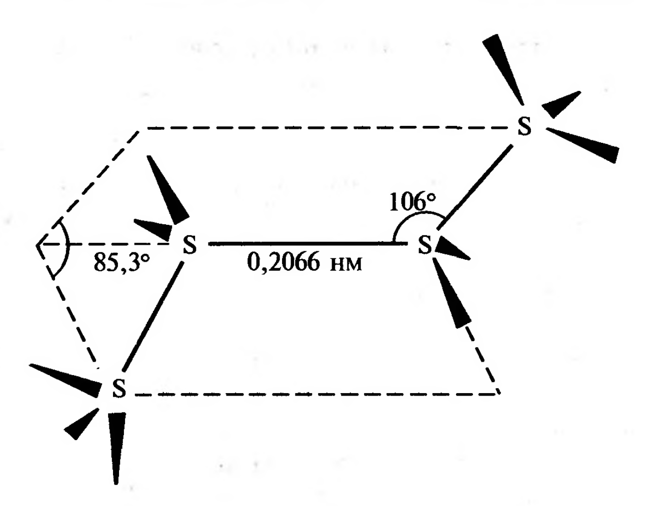


Рис. 15.3. Участок бесконечной цепи S_n, показывающий типичные значения валентного угла S–S–S (106°) и диэдрального угла S–S–S–S (85,3°). Другие возможные варианты ориентации в пространстве связей от двух внутренних атомов серы и возможные направления цепи относительно двух внутренних атомов серы показаны черными линиями (см. также с. 15)

контролируемые реакции, которые обусловлены большой прочностью уже образовавшихся связей S–S; получено уже более дюжины новых кольцевых молекул *цикло*-S_n. Этой теме посвящено несколько отличных обзоров [23–25], в которых можно найти более подробные сведения и ссылки на оригинальные работы. Удобно начать рассмотрение с нескольких классических аллотропных форм (сейчас известно, что они содержат циклические молекулы S_8), а затем перейти к другим циклическим олигомерам (*цикло*-S_n), различным цепочечным полимерам (*катена*-S_n), неустойчивым малым молекулам S_n ($n = 2–5$), наконец, — к свойствам жидкой и газообразной серы.

Обычная и наиболее устойчивая аллотропная форма серы — ромбическая α-форма желтого цвета, в которую постепенно превращаются все другие модификации при комнатной температуре. Поступающие в продажу цилиндрические серные палочки, серный цвет (сублимированная сера) и серное молоко (осажденная сера) — все относятся к этой аллотропной форме. Криоскопией в иоде (Э. Бекман, 1912 г.) было показано, что она содержит молекулы S_8. Ромбическая сера была в числе первых веществ, исследованных рентгеноструктурным методом (У. Брэгг, 1914 г.), однако общеизвестная сегодня структура короны *цикло*-S_8 не была окончательно установлена вплоть до 1935 г. [23]. Различные варианты изображения идеализированной структуры с симметрией D_{4d} приведены на рис. 15.4.

Упаковка молекул в кристалле в двух различных направлениях напоминает коленчатый вал, что в целом приводит к очень сложной структуре [23]. Ромбическая α-сера имеет плотность 2,069 г·см$^{-3}$, в чистом виде является хорошим электрическим

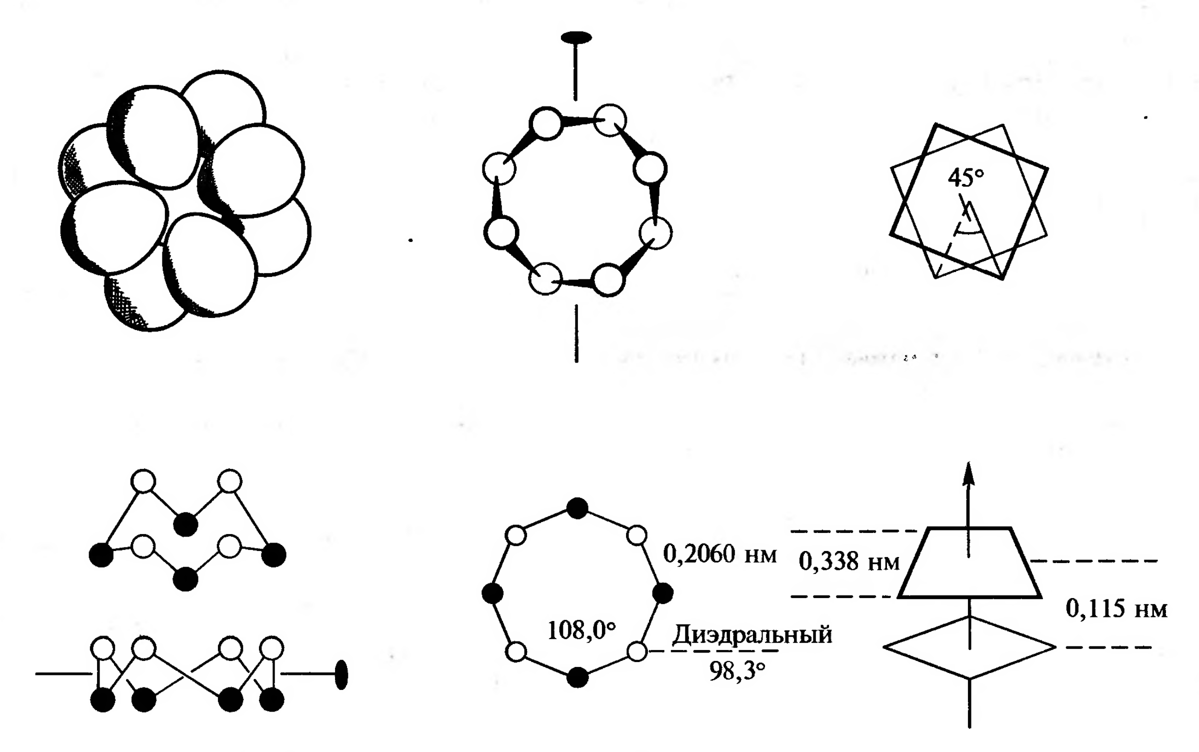


Рис. 15.4. Различные варианты изображения молекул *цикло*-S_8, обнаруженных в α-ромбической, β-моноклинной и γ-моноклинной сере

изолятором и отличным теплоизолятором, обладает исключительно низкой теплопроводностью, аналогично таким изоляторам, как слюда (т. 1, с. 335) и дерево. Данные о растворимости в некоторых распространенных растворителях приведены в табл. 15.4.

Примерно при 95,3 °C α-S_8 становится неустойчивой по отношению к β-моноклинной форме, в которой упаковка молекул S_8 другая, а их ориентация частично разупорядочена [26]. Это приводит к меньшей плотности (1,94–2,01 г · см$^{-3}$), однако размеры колец S_8 в двух аллотропных формах очень близки. Переход одной формы в другую идет довольно медленно даже выше 100 °C, что позволяет определить температуру плавления метастабильных монокристаллов серы α-S_8: обычно указывают значение 112,8 °C, однако микрокристаллы могут плавиться при 115,1 °C. Для моноклинной β-S_8 обычно указывает «температуру плавления» 119,6 °C, однако она возрастает до 120,4 °C в случае микрокристаллов, а также может снижаться до 114,6 °C. Неопределенность обусловлена тем, что кольцо S_8 выше ~119 °C становится нестабильным и начинается образование других форм, что постепенно снижает температуру плавления. Ситуация напоминает равновесия, сопровождающие плавление безводной фосфорной кислоты (т. 1, с. 483). Моноклинную β-S_8 лучше всего получать кристаллизацией жидкой серы примерно при 100 °C и затем быстрым охлаждением до комнатной температуры, чтобы замедлить образование ромбической α-S_8 при этих условиях. Моноклинную β-S_8 можно сохранять при комнатной температуре в течение нескольких недель, прежде чем она перейдет в более устойчивую ромбическую форму.

Третью кристаллическую модификацию, γ-моноклинную серу, впервые наблюдал в 1890 г. В. Мутман. Ее также называют «перламутровой»; ее можно получить медленным охлаждением расплава серы, нагретого выше 150 °C, или охлаждением горячих концентрированных растворов серы в EtOH, CS_2 или углеводородах. Однако лучше получать эти светло-желтые игольчатые кристаллы реакцией пиридина с этилксантогенатом меди(I) CuSSCOEt, механизм которой пока неясен. Так же как α- и β-сера, γ-моноклинная сера состоит из молекул *цикло*-S_8, но более плотно упакованных, что ведет к более высокой плотности (2,19 г · см$^{-3}$). Она медленно превращается в α-S_8 при комнатной температуре, но быстрое нагревание ведет к плавлению при 106,8 °C.

Далее следует рассмотреть другие гомоциклические полиморфные модификации серы, содержащие от 6 до 20 атомов серы в кольце. Ромбоэдрическая форма, ε-сера, была впервые получена М. Энгелем в 1891 г. при действии концентрированной HCl на тиосульфаты $HS_2O_3^-$ в насыщенном водном растворе при 0 °C. В 1914 г. было показано, что она гексамерна, но ее циклическое (*цикло*-S_6) строение не было установлено вплоть до 1958–

Таблица 15.4. Растворимость α-ромбической серы (при 25 °C, если не указано иные условия)

Растворитель	CS_2	S_2Cl_2	Me_2CO	C_6H_6	CCl_4	Et_2O	C_6H_{14}	EtOH
Растворимость, в г серы на 100 г растворителя (*T*, °C)	35,5[а]	17[б] (21 °C)	2,5	2,1	0,86[в]	0,283 (23 °C)	0,25 (20 °C)	0,065

[а] 55,6 при 60 °C; [б] 97 при 110 °C; [в] 1,94 при 60 °C.

Таблица 15.5. Геометрические параметры некоторых молекул серы. Во всех случаях даны средние значения, кроме S_7, где отклонения наиболее существенны (см. текст)

Молекула	Межатомное расстояние, нм	Валентный угол, град	Диэдральный угол, град
S_2 (в матрице при 20 К)	0,1889	–	–
цикло-S_6	0,2057	102,2	74,5
цикло-S_7	0,1993–0,2181	101,5–107,5	0,3–107,6
цикло-S_8(α)	0,2037	107,8	98,3
цикло-S_8(β)	0,2045	107,9	–
цикло-S_{10}	0,2056	106,2	–77 и +123
цикло-S_{12}	0,2053	106,5	86,1
цикло-S_{18}	0,2059	106,3	84,4
цикло-S_{20}	0,2047	106,5	83,0
катена-S_x	0,2066	106,0	85,3

Таблица 15.6. Некоторые свойства аллотропных форм серы

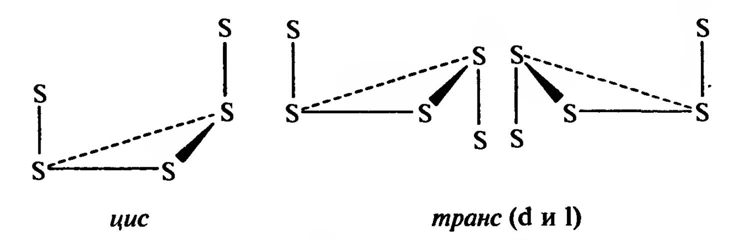
Аллотропная форма	Цвет	Плотность, г·см$^{-3}$	Т. пл. или разлож., °C
S_2(г) или в матрице при 20 K	Сине-фиолетовый	–	Очень устойчива при высокой температуре
S_3(г)	Вишнево-красный	–	Устойчива при высокой температуре
S_6	Красно-оранжевый	2,209	Разлаг. выше 50 °C
S_7	Желтый	2,182 (–110 °C)	Разлаг. при 39 °C
α-S_8	Желтый	2,069	112,8 °C (см. текст)
β-S_8	Желтый	1,94–2,01	119,6 °C (см. текст)
γ-S_8	Светло-желтый	2,19	106,8 °C (см. текст)
S_9	Ярко-желтый	–	Устойчива ниже комн. температуры
S_{10}	Светло-желто-зеленый	2,103 (–110 °C)	Разлаг. выше 0 °C
S_{11}	–	–	–
S_{12}	Светло-желтый	2,036	148 °C
S_{18}	Лимонно-желтый	2,090	пл. 128 °C (с разл.)
S_{20}	Светло-желтый	2,016	пл. 124 °C (с разл.)
S_∞	Желтый	2,01	104 °C (разл.)

1961 гг. [23]. Эту аллотропную модификацию лучше всего получать по реакции

$$H_2S_4 + S_2Cl_2 \xrightarrow[\text{выход 87\%}]{\text{разбавл. р-р в } Et_2O} \textit{цикло-}S_6 + 2HCl$$

Цикл принимает конформацию «кресла»; его размеры сравниваются с размерами для других модификаций в табл. 15.5. Отметим, что *цикло*-S_6 имеет самые маленькие валентные и диэдральные углы среди всех изученных полисерных частиц; с учетом небольшой «полости» в центре молекулы и плотной упаковки молекул в кристалле это ведет к наибольшей плотности среди изученных полиморфных модификаций серы (табл. 15.6).

В *цикло*-S_6 и *цикло*-S_8 все атомы серы эквивалентны, межатомные расстояния, углы и конформации практически одинаковы. Это вовсе не обязательно для всех гомоциклических молекул. Так, при формировании кумулированных связей –S_n– добавление атомов серы к частице S_3 может происходить тремя способами: с образованием *цис*- (c), d-*транс*- (dt) и l-*транс*- (lt) форм:



цис *транс* (d и l)

Как S_6 (кресло), так и S_8 (корона) относятся к *цис*-конформациям, но кольца большего размера имеют значительно более сложное строение.

По крайней мере еще восемь циклических модификаций серы были синтезированы за последние 25 лет благодаря изящным работам М. Шмидта и его группы. Метод заключается в объединении молекул двух соединений с подходящими концевыми группами, которое приведет к заданному числу атомов серы, например:

$$S_{12-n}Cl_2 + H_2S_n \longrightarrow \textit{цикло-}S_{12} + 2HCl$$

[также для S_6, S_{10}, S_{18}, S_{20}]

$$S_xCl_2 + [Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(S_5)] \longrightarrow \textit{цикло-}S_{x+5} + [Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Cl_2]$$

[для S_7, S_9, S_{10}, S_{11}]

Другой вариант — замещение лиганда и реакция объединения:

$$2[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(C_5)] + 2SO_2Cl_2 \xrightarrow[\text{выход 35\%}]{-78\,°C} \textit{цикло-}S_{10} + 2[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Cl_2] + 2SO_2$$

Получение и строение исходных веществ для этих реакций обсуждаются на с. 38 (H_2S_n), с. 44 (S_xCl_2) и с. 25 ($[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(S_5)]$).

Известно, что у S_7 существуют четыре кристаллические модификации. Одна из них, полученная кристаллизацией серы из раствора в CS_2 при –78 °C, быстро превращается в порошок при комнатной температуре, однако рентгеноструктурное исследование при –110 °C показало существование молекул *цикло*-S_7 с геометрическими параметрами, представленными на рис. 15.5,*а* [27]. Обращает на себя внимание очень большое межатомное

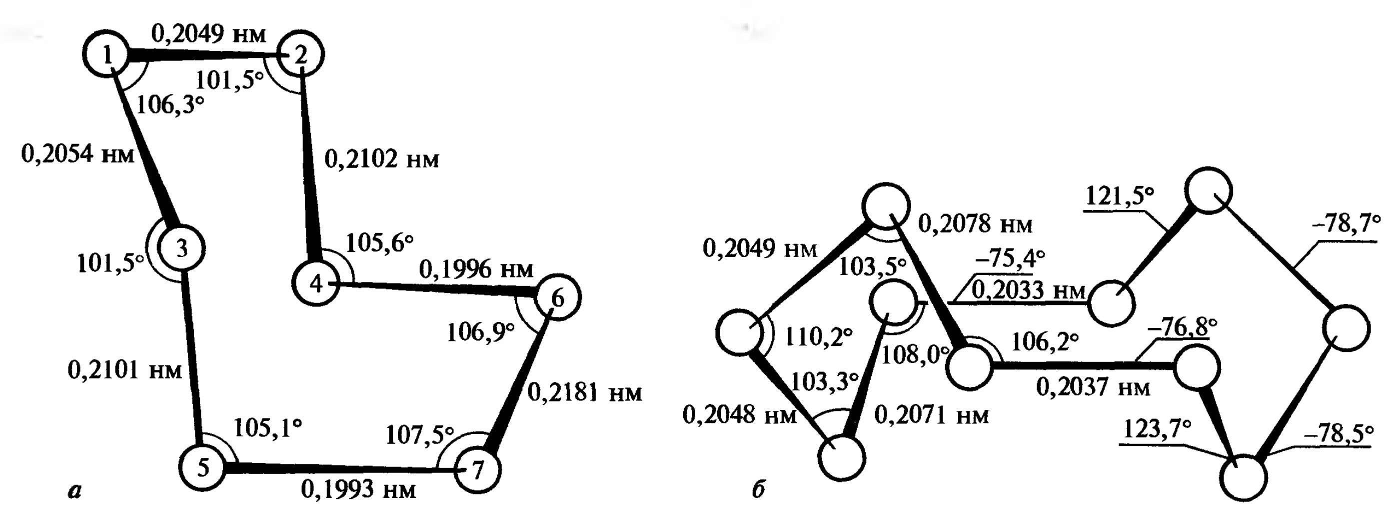


Рис. 15.5. Молекулярная структура *цикло*-S_7 (*а*); показаны большое расстояние S(6)–(7) и чередование межатомных расстояний вне этой связи; точечная группа симметрии приблизительно C_s. Молекулярная структура *цикло*-S_{10} (*б*): указаны межатомные расстояния, валентные углы и диэдральные углы; расстояние между двумя «горизонтальными» связями равно 0,541 нм

расстояние S(6)–S(7) (0,2181 нм), которое, вероятно, обусловлено почти нулевым диэдральным углом S(4)–S(6)–S(7)–S(5). Эти атомы серы практически копланарны, что ведет к максимуму отталкивания между не участвующими в образовании связей неподеленными парами электронов у соседних атомов серы. В результате ослабления связи S(6)–S(7) соседние связи упрочняются (0,1995 нм), и наблюдается дальнейшее чередование длин связей (0,2102 и 0,2052 нм) в молекуле.

Строение *цикло*-S_{10} показано на рис. 15.5,*б* [28]. Молекула относится к очень редкой точечной группе симметрии D_2 (элементы симметрии — только три ортогональные оси вращения 2-го порядка). Средние значения межатомных расстояний и валентных углов близки к аналогичным параметрам для *цикло*-S_{12} (табл. 15.5), молекулу можно представить как совокупность двух идентичных фрагментов S_5, полученных из молекулы S_{12} (рис. 15.6).

Цикло-S_{12} занимает важное место среди циклических олигомеров серы. В классической работе Л. Полинга [29] предсказывалось, что молекула должна быть неустойчивой, хотя последующий синтез показал, что она уступает в устойчивости только *цикло*-S_8. Фактически основные принципы, заложенные в предсказание Полинга, верны, но он ошибочно рассматривал две совокупности атомов серы, расположенные в двух параллельных плоскостях, в то время как конфигурация молекулы такова, что атомы серы распределены в трех параллельных плоскостях. Разные варианты представления этой структуры приведены на рис. 15.6. Используя номенклатуру, описанную на с. 15, можно сделать вывод, что, в отличие от S_6 и S_8, не все атомы S находятся в *цис*-положениях. Атомы серы в верхней и нижней плоскостях фактически образуют *цис*-формы, но для 6 атомов в центральной плоскости чередуются

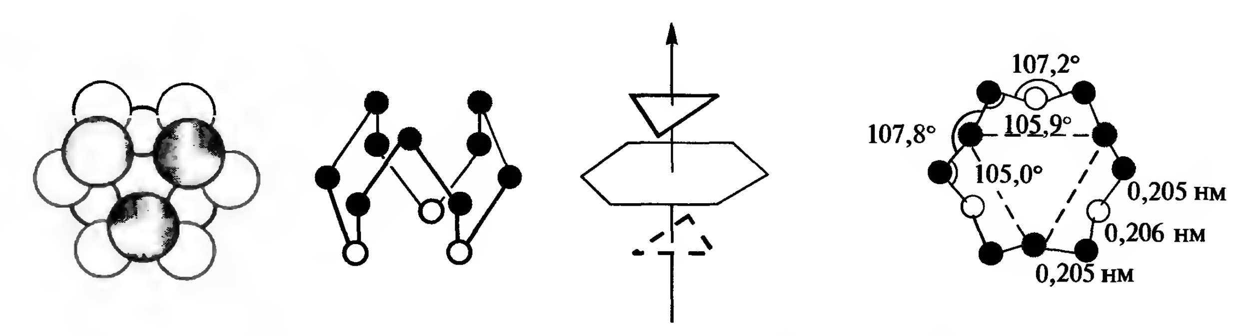
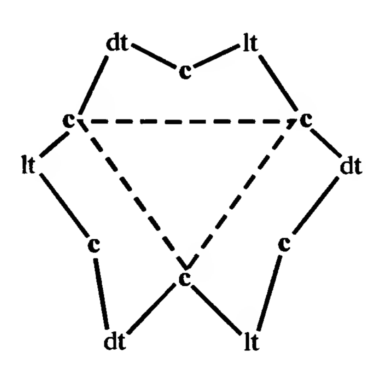


Рис. 15.6. Различные способы представления молекулярной структуры *цикло*-S_{12}, показывающие атомы серы в трех параллельных плоскостях. Идеализированная точечная группа симметрии D_{3d}, а значение двугранного угла 86,1 ± 5,5°. В кристаллическом состоянии симметрия несколько искажена в сторону C_{2h} и центральная группа из шести атомов серы отклоняется от копланарности на ±0,014 нм

d-*транс* и l-*транс*-положения, что ведет к последовательности



Модификацию *цикло*-S_{12} впервые получили в 1966 г. с выходом 3% по реакции H_2S_4 с S_2Cl_2, но лучше получать это вещество взаимодействием разбавленных растворов H_2S_8 и S_4Cl_2 в Et_2O (выход 18%). Можно также извлечь *цикло*-S_{12} из жидкой серы. Устойчивость этой аллотропной формы можно оценить по ее температуре плавления (148 °С), которая выше температуры плавления любой другой модификации и почти на 30 °С выше температуры начала разложения циклов S_8.

Известны две аллотропные формы *цикло*-S_{18}. Строение первой из них показано на рис. 15.7,*а*. Если удалить по три следующих друг за другом атома из двух колец S_{12} и затем соединить полученные 9-атомные фрагменты друг с другом, то получится описываемая структура. С другой стороны, эту структуру можно рассматривать как два параллельных 9-атомных витка (см. ниже), один закрученный влево, второй — вправо, соединенных вместе своими концами — *цис*-атомами S(5) и S(14). Межатомные расстояния составляют 0,204–0,211 нм (в среднем 0,206 нм), валентные углы — 103,7–108,3° (в среднем 106,3°) диэдральныеые углы — 79,1–90,0° (в среднем 84,5°). Эта форма *цикло*-S_{18} образуется по реакции между H_2S_8 и $S_{10}Cl_2$ и представляет собой кристаллы лимонного цвета с температурой плавления 128 °С, которые могут храниться в темноте несколько суток без заметных изменений.

Вторая форма *цикло*-S_{18} отвечает молекулярной структуре, показанной на рис. 15.7,*б*. Она включает 8-атомный дважды повторяющийся мотив *цис-цис-транс-цис-транс-цис-транс-цис* (один — d-*транс* и другой — l-*транс*), соединенный на каждом конце мостиковыми одиночными *транс*-атомами серы, которые представляют собой два диаметрально противоположных атома вытянутого цикла.

Светло-желтые кристаллы *цикло*-S_{20} (т. пл. 124 °С (с разл.), $d = 2{,}016$ г·см$^{-3}$) были получены по реакции H_2S_{10} и $S_{10}Cl_2$. Молекулярная структура соединения показана на рис. 15.8 [31]. Межатомные

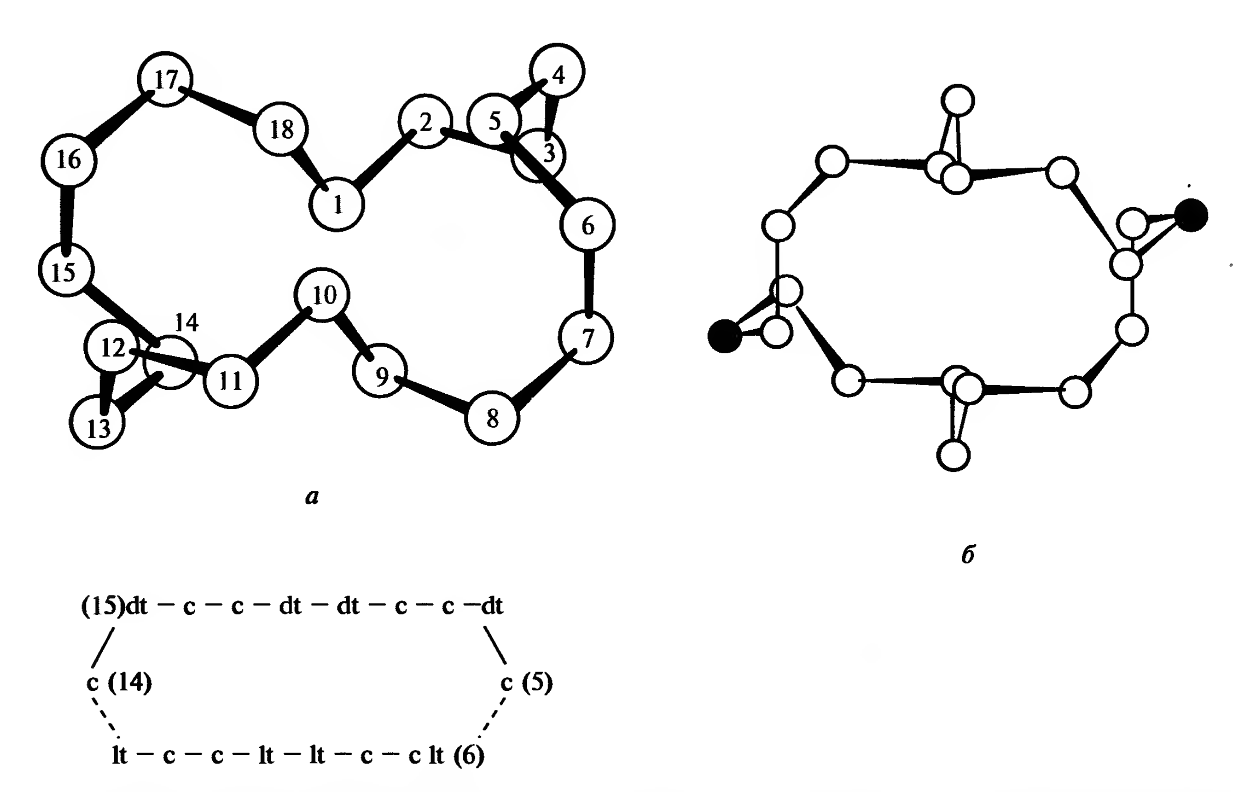


Рис. 15.7. Молекулярная структура одной формы *цикло*-S_{18} (*а*) вместе с конформационной последовательностью двух спиральных фрагментов [30]. Молекулярная структура второй формы *цикло*-S_{18} (*б*), показывающая *транс*-положение атомов серы в диаметрально противоположных позициях вытянутого цикла [25]

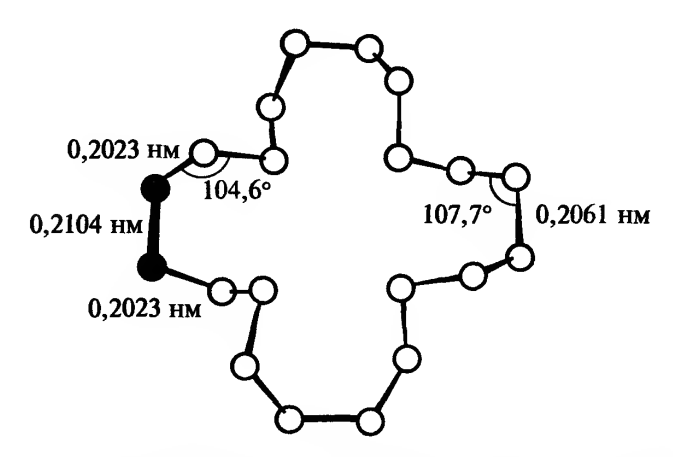


Рис. 15.8. Молекулярная структура *цикло*-S_{20}, показанная вдоль направления [001] [31]. Два соседних атома серы с наибольшим межатомным расстоянием выделены серым цветом

расстояния S–S находятся в интервале значений 0,2023–0,2104 нм (среднее 0,2042 нм), углы S–S–S — 104,6–107,7° (в среднем 106,4°), диэдральные углы — 66,3–89,9° (в среднем 84,7°). В этом случае конформационный мотив c-lt-lt-lt-c повторяется четыре раза. Следует отметить, что для замыкания цикла требуется необычно длинная связь; эта же часть молекулы характеризуется наименьшими диэдральными углами, что приводит к увеличению отталкивания между соседними не участвующими в образовании связи неподеленными парами электронов. В соответствии с этим соседние связи в молекуле наиболее короткие.

Твердая поли-*катена*-сера существует во многих формах: она присутствует в резиноподобной сере, пластической (χ) сере, слоистой сере, волокнистой (ψ, ϕ), полимерной (μ) и нерастворимой (ω) сере, суперсублимированой сере, белой сере и в коммерческом продукте Кристекс (Crystex). Все они представляют собой метастабильные смеси аллотропных форм, содержащие более или менее определенные количества спиралей (S_∞), *цикло*-S_8 и других молекулярных форм. Различные модификации серы получают путем осаждения серы из раствора или быстрым охлаждением горячей жидкой серы (скажем, от 400 °C). Лучше всего изучены волокнистая сера (плотность примерно 2,01 г·см$^{-3}$), в которой спирали в основном параллельны, и пластинчатая сера, в которой они частично перекрещиваются. Нити волокнистой (резиноподобной, пластической серы), полученные осторожным вытягиванием, могут быть снова растянуты в 15 раз по отношению к обычной длине без существенной потери эластичности. Все эти формы превращаются в *цикло*-S_8(α) при комнатной температуре, что создает значительные трудности в определении их строения рентгеноструктурным анализом [23]. Однако в настоящее время установлено, что волокнистая сера состоит из бесконечных цепочек из атомов серы, формирующих параллельно расположенные спирали, оси которых образуют плотноупакованную гексагональную сетку со стороной 0,463 нм. Структура содержит левые и правые спирали радиусом 0,095 нм, период повторяемости равен 1,380 нм и включает 10 атомов серы, уложенные в три витка, как показано на рис. 15.9. В пределах каждой спирали межатомное расстояние S–S равно 0,2066 нм, валентный угол S–S–S равен 106,0°, а диэдральный угол S–S–S–S составляет 85,3°.

Состав жидкой серы детально изучался, особенно в области температур, близких к температуре необычного перехода при 159,4 °C. При этой температуре практически все свойства жидкой серы меняются скачкообразно, например теплоемкость (λ-точка), плотность, скорость звука, поляризуемость, сжимаемость, цвет, электропроводность, поверхностное натяжение и особенно вязкость, которая в температурном интервале 160–195 °C возрастает более чем в 10 000 раз, прежде чем снова постепенно снижаться. Это явление в настоящее время объясняют, по крайне мере полуколичественно, с помощью теории двустадийной поли-

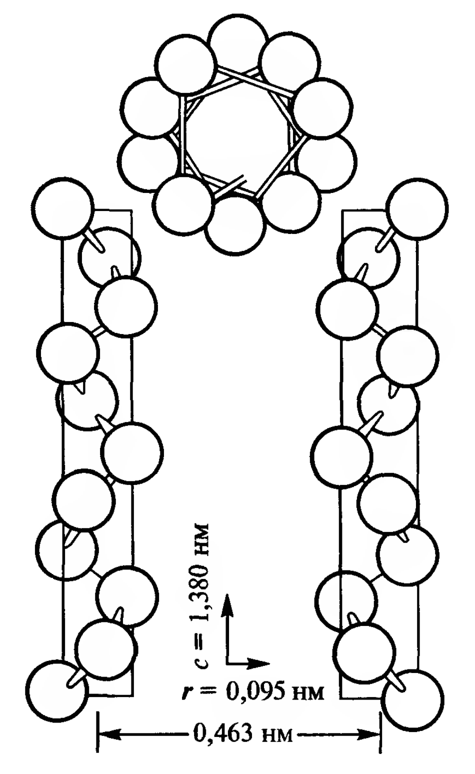


Рис. 15.9. Строение правых и левых спиралей S_∞ в волокнистой сере (см. текст)

меризации, включающей инициацию и распространение процесса:

$$\textit{цикло-}S_8 \rightleftharpoons \textit{катена-}S_8$$

$$\textit{катена-}S_8 + \textit{цикло-}S_8 \longrightarrow \textit{катена-}S_{16} \text{ и т.д.}$$

Полимеризация — процесс светочувствительный, включает участие бирадикалов и ведет к образованию цепочек, длина которых достигает свыше 200 000 атомов серы около 180 °С; затем они медленно расщепляются до цепочек из ~1000 атомов S при 400 °С и ~100 S при 600 °С. Полимерная сера S_∞ — вещество темно-желтого цвета с краем поглощения при 350 нм (ср. с H_2S_n, с. 38), однако цвет часто искажается либо из-за присутствия органических примесей, либо (в чистой сере) из-за других сильно окрашенных частиц, таких как темный вишнево-красный тример S_3 или еще более интенсивно окрашенные бирадикалы S_4 и S_5.

Данные о давлении насыщенного пара над твердой и жидкой серой приведены в табл. 15.7. Молекулярный состав пара долго был под вопросом, однако благодаря работам Дж. Бирковица с соавторами [24] сейчас известно, что он содержит все молекулы S_n с $2 \leq n \leq 10$, включая и те, в которых нечетное число атомов. Фактическая концентрация каждой из молекулярных форм зависит как от температуры, так и от давления. В насыщенном паре вплоть до 600 °С преобладает S_8, за ней идут S_6 и S_7, цвет пара зеленый. В интервале 620–720 °С S_6 и S_7 по количеству несколько превосходят S_8, однако концентрация этих трех молекулярных форм быстро падает по сравнению с концентрациями S_2, S_3 и S_4, а выше 720 °С преобладают молекулы S_2. При пониженном давлении концентрация S_2 еще значительнее и составляет более 80% при 530 °С и 100 мм рт. ст. и 99% при 730 °С и 1 мм рт. ст. Такой пар имеет фиолетовый цвет. Пар над FeS_2 при 850 °С тоже состоит из молекул S_2.

Наилучшие условия для наблюдения трисеры S_3 — 440 °С и 10 мм рт. ст., когда пар на 10–20% состоит из этих темных вишнево-красных частиц с угловым строением молекулы. Подобно озону (т. 1, с. 566) S_3 имеет синглетное основное состояние. Наилучшие условия для наблюдения тетрасеры S_4 — 450 °С и 20 мм рт. ст. (концентрация ~20%), однако ее структура все еще окончательно не установлена и может фактически представлять собой напряженное кольцо, неразветвленную бирадикальную цепочку или разветвленную цепь, изоструктурную с SO_3(г) (с. 55).

Таблица 15.7. Давление пара над твердой *цикло*-$S_8(\alpha)$ и над жидкой серой

p, мм рт. ст.	10^{-5}	10^{-3}	10^{-1}	1	10	100	760
t, °С	39,0	81,1	141	186	244,9	328	444,61
p, атм	1	2	5	10	50	100	200
t, °С	444,61	495	574	644	833	936	1035

Примечание: 1 мм рт. ст. ≈ 133,322 Па, 1 атм = 101 325 Па.

Большая устойчивость S_2 в газовой фазе при высокой температуре обусловлена существенной степенью двоесвязности молекулы и снижением энтропии ($T\Delta S$) в результате разрушения олигомеров S_n с одинарными связями. Как и в случае O_2 (т. 1, с. 565), основное состояние — триплетный уровень $^3\Sigma_g^-$, но расщепление внутри триплета намного больше, чем для O_2; фиолетовый цвет обусловлен переходом $B^3\Sigma_u \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ при 31 689 $см^{-1}$. Соответствующая эмиссия $B \rightarrow X$ наблюдается при сжигании соединений серы в восстановительном пламени; этот переход можно использовать для количественного аналитического определения концентрации соединений серы. Как и для O_2, существует также возбужденное синглетное состояние $^1\Delta$. Энергия диссоциации $D_0^\circ(S_2)$ равна 421,3 кДж · $моль^{-1}$, а межатомное расстояние в газовой фазе 0,1887 нм (см. табл. 15.5).

15.1.5. Атомные и физические свойства

Некоторые физические свойства серы были рассмотрены в предыдущем разделе: они существенно зависят от аллотропной формы и ее физического состояния. Сера ($Z = 16$) имеет четыре стабильных изотопа, среди которых ^{32}S наиболее распространен в природе (95,02%). Другие изотопы — ^{33}S (0,75%), ^{34}S (4,21%) и ^{36}S (0,02%). Их распространенность варьируется в зависимости от источника серы, поэтому для обычных целей значение атомной массы серы нельзя определить более точно, чем 32,066(6) (т. 1, с. 25). Изменчивость атомной массы служит достаточно надежным геохимическим индикатором источника серы, а соотношение содержания изотопов в серосодержащих примесях даже используется для идентификации источника образцов нефти [15,32]. В таких работах обычно определяют соотношение содержаний двух наиболее распространенных изотопов ($R = {}^{32}S/{}^{34}S$) и принимают за стандарт соотношение 22,22 для метеоритного троилита FeS. Отклонения от этого стандартного соотношения выражают в частях на тысячу (что иногда называют «промилле» и обозначают ‰):

$$\delta^{34}S = 1000(R_{образец} - R_{стандарт})/R_{стандарт}$$

В соответствии с этой формулой $\delta\ ^{34}S$ имеет нулевое значение для метеоритного троилита; сульфаты, растворенные в океанической воде, обогащены изотопом ^{34}S на +20‰, как и современные эвапоритовые сульфаты, в то время как осадочные сульфиды обеднены изотопом ^{34}S (–50‰), что обусловлено фракционированием в процессе бактериального восстановления до H_2S.

Помимо четырех стабильных изотопов серы существуют по меньшей мере девять радиоактивных изотопов; наиболее долгоживущий из них ^{35}S, который подвергается β^--распаду ($E_{max} = 0{,}167$ МэВ, $t_{1/2} = 87{,}5$ сут). ^{35}S может быть получен с помощью ядерных реакций $^{35}Cl(n, p)$, $^{34}S(n, \gamma)$ или $^{34}S(d, p)$ и поступает в продажу в виде простого вещества, H_2S, SCl_2O и KSCN. β^--Излучение имеет почти такую же энергию, что и у ^{14}C ($E_{max} = 0{,}155$ МэВ), и для измерений можно использовать аналогичную аппаратуру (т. 1, с. 263). Максимальный путь такого излучения 300 мм в воздухе, 0,28 мм в воде, а эффективная защита от него обеспечивается с помощью экрана из плексигласа толщиной 3–10 мм. Получение ряда соединений, содержащих изотоп ^{35}S, рассмотрено в обзоре [33]; многие из них использовались для исследований механизма реакций, например путем введения в процесс меченых тиосульфат-ионов $^{35}SSO_3^{2-}$ или $S^{35}SO_3^{2-}$. Еще одно применение этого изотопа (разработка, за которую Барбара Б. Аскинс в 1978 г. получила звание «Американский изобретатель года») — интенсификация фотографического изображения с помощью изотопа ^{35}S. Экспонированные фотоотпечатки или пленки погружали в разбавленные водные щелочные растворы ^{35}S-тиомочевины, которая образует комплексы со всем серебром светочувствительного слоя (включая невидимые малые количества), а добавка щелочи переводит его в неподвижный нерастворимый осадок $Ag^{35}S$. Обработанная таким образом пленка накладывается на неэкспонированную пленку, которая воспроизводит изображение с повышенной интенсивностью в результате действия β^--излучения.

Изотоп ^{33}S имеет ядерное спиновое квантовое число $I = 3/2$, поэтому возможно его использованием в исследованиях ЯМР (восприимчивость $17 \cdot 10^{-6}$ от этой величины для протона). Резонанс впервые наблюдали в 1951 г., но низкое природное содержание изотопа ^{33}S (0,75%) и квадрупольное уширение многих сигналов до сих пор ограничивали количество значимых для химии работ в этой области [34]. Однако сейчас следует ожидать новых результатов, поскольку стали общедоступны фурье-спектрометры ЯМР.

Атом серы в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $[Ne]3s^23p^4$ с двумя неспаренными p-электронами ($^3P_1$). Другие атомные свойства таковы: энергия ионизации 999,30 кДж · моль$^{-1}$, сродство к электрону +200 и –414 кДж · моль$^{-1}$ для добавления первого и второго электронов соответственно, электроотрицательность (по Полингу) равна 2,5, ковалентный радиус 0,103 нм и ионный радиус для S^{2-} 0,184 нм. Эти свойства сравниваются со свойствами других элементов 16-й группы на с. 106.

15.1.6. Химические свойства

Сера — весьма активный в химическом отношении элемент, особенно при повышенной температуре, (которая способствует разрыву связей S–S). Сера непосредственно соединяется со всеми элементами, за исключением благородных газов, азота, теллура, иода, иридия, платины и золота, хотя известны соединения, содержащие связь атома S с N, Te, I, Ir, Pt и Au. Сера медленно реагирует с H_2 при 120 °C, значительно быстрее при 200 °C, а при более высокой температуре идет обратимая реакция и между серой, H_2 и H_2S устанавливается термодинамическое равновесие. Сера воспламеняется во фторе и горит сине-фиолетовым пламенем, образуя SF_6. Реакция с хлором идет более спокойно при комнатной температуре, но сильно ускоряется при нагревании и дает (на первой стадии) S_2Cl_2 (с. 43). Сера растворяется в жидком броме с образованием S_2Br_2, который легко диссоциирует на серу и бром; иод использовали как криоскопический растворитель для серы (с. 13), прямого взаимодействия в этом случае не наблюдается даже при повышенных температурах (см., однако, с. 45). Окисление серы воздухом (возможно, влажным) при комнатной температуре идет очень медленно, хотя образуются следы SO_2; температура воспламенения серы на воздухе равна 250–260 °C. Чистый сухой кислород при комнатной температуре не реагирует с серой, а озон реагирует. Аналогичным образом прямая реакция серы с азотом не наблюдается, но в электрическом разряде активированный азот реагирует с серой. Все прочие неметаллы (B, C, Si, Ge; P, As, Sb; Se) взаимодействуют с серой при повышенных температурах. Что касается металлов, сера реагирует на холоду со всеми представителями 1, 2 и 13-й групп, Sn, Pb и Bi, а также с Cu, Ag и Hg (которые тускнеют в присутствии серы даже при температуре жидкого воздуха). Переходные металлы (кроме Ir, Pt и Au), лантаниды и акти-

ниды реагируют более или менее энергично при нагревании с серой, образуя бинарные сульфиды (с. 32).

Реакционная способность серы зависит от строения реагирующих частиц, однако систематические исследования в этой области малочисленны. Очевидно, что *цикло*-S_8 менее реакционноспособна, чем бирадикал *катена*-S_8, а присутствие низших олигомеров в жидкой или газообразной сере еще более усложняет картину. В предельном случае атомарной серы, которая легко получается фотолитическим путем, реакционная способность исключительно велика. Подобно атомарному кислороду и различным метиленам, у серы возможны как синглетное, так и триплетное состояния, и они различаются по химической активности. Основное состояние $^3P_2$, а синглетное состояние $^1D_2$ лежит выше на 110,52 кДж · моль$^{-1}$. Атомы серы в триплетном состоянии (с двумя неспаренными электронами) можно генерировать облучением COS, фотосенсибилизированного с помощью Hg:

$$Hg + h\nu\ (253{,}7\ нм) \longrightarrow Hg(^3P_1)$$

$$Hg(^3P_1) + COS \longrightarrow Hg + CO + S(^3P)$$

Сера в триплетном состоянии также может быть получена прямым фотолизом CS_2 ($h\nu$ < 210 нм) или этиленсульфида $\overline{CH_2CH_2S}$ ($h\nu$ 220–260 нм). Фотолиз SPF_3 ($h\nu$ 210–230 нм) приводит к синглетному состоянию атомов серы (без неспаренных электронов), но лучший способ их синтеза — это прямой первичный фотолиз COS в отсутствие Hg; при этом до 75% атомов S получается в синглетном состоянии, а остальные в триплетном (^3P):

$$COS + h\nu \longrightarrow CO + S(^1D_2)$$

Образование синглетной серы в возбужденном состоянии в присутствии парафинов дает соответствующие меркаптаны по согласованной одностадийной реакции внедрения: $RH + S\ (^1D_2) \rightarrow RSH$. Напротив, по отношению к триплетным атомам серы (в основном состоянии) парафины инертны. Синглетная сера вступает в аналогичные реакции внедрения с $MeSiH_3$, $SiMe_4$ и B_2H_6. Олефины могут подвергаться внедрению синглетных атомов серы при стереоспецифическом присоединении атомов триплетной серы; в зависимости от условий проведения реакции получаются алкенилмеркаптаны, винилмеркаптаны или эписульфиды. Очевидно, аналогичные реакции с неорганическими соединения представляют собой очень интересную область будущих исследований. Активно изучается также получение реакционноспособных двухатомных молекул S_2 для целей синтеза [45, 46].

Соединения серы многочисленны и очень разнообразны, что обусловлено не только большим числом возможных степеней окисления элемента (от –2 до +6), но и образованием разных типов связей (ковалентная, координационная, ионная и даже металлическая) и многообразием координационной геометрии для этого элемента. Степени окисления и их взаимосвязи (в виде диаграмм степеней окисления) более полно описаны в разделе, посвященном оксокислотам серы (с. 57), хотя существование некоторых других рядов соединений, в частности галогенидов, также иллюстрирует многообразие свойств самоró элемента. Разнообразие типов связей, отражающееся на физических и химических свойствах соединений серы, более глубоко рассматривается далее в этой главе. Многообразие координационной геометрии демонстрируют примеры, приведенные в табл. 15.8. Строение большинства из них легко объясняется элементарной теорией связи (применение модели ОЭПВО см. в [47].

Многоатомные катионы серы

Еще в 1804 г. К. Бухгольц наблюдал растворение серы в олеуме с образованием прозрачных, яркоокрашенных растворов, которые могли быть желтыми, темно-синими или красными (или промежуточных цветов) в зависимости от концентрации олеума и времени реакции. В настоящее время известно, что эти растворы содержат катионы S_n^{2+}, структура которых была установлена в течение двух последних десятилетий путем изящных синтетических работ, изучения спектров комбинационного рассеяния и рентгеноструктурного анализа [48–50]. Селен и теллур ведут себя аналогичным образом. Серу удобнее всего количественно окислять действием SbF_5 или AsF_5 в инертном растворителе, таком как SO_2, например:

$$S_8 + 3AsF_5 \xrightarrow{SO_2} [S_8]^{2+}[AsF_6]_2^- + AsF_3$$

$$S_8 + 6AsF_5 \longrightarrow 2[S_4]^{2+}[AsF_6]_2^- + 2AsF_3$$

Ярко-желтые растворы содержат ионы S_4^{2+}, плоско-квадратная структура которых подтверждена рентгенографическим исследованием необычного кристаллического соединения состава $As_6F_{36}I_4S_{32}$, т.е. $[S_4]^{2+}[S_7I]_4^+[AsF_6]_6^-$ (с. 46). Межатомное расстояние S–S равно 0,198 нм, в случае одинарных связей

Таблица 15.8. Координационная геометрия серы

Координационное число	Примеры
1	S_2(г), CS_2, HNCS, K[SCN] и «ковалентные» изотиоцианаты, $P_4O_6S_4$, P_4S_n (концевые атомы S), SSF_2, SSO_3^{2-}, $Na_3SbS_4\cdot 9H_2O$, Tl_3VS_4, M_2MoS_4, $(NH_4)_2WS_4$, S=WCl_4
2 (линейная)	$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2Cr{\equiv}S{\equiv}Cr(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$ [35]
2 (угловая)	S_n, H_2S, H_2S_n, Me_2S_n, S_nX_2 (Cl, Br), SO_2, P_4S_n (мостиковые S), $Se(SCN)_2$ и «ковалентные» тиоцианаты
3 (плоская, D_{3h})	SO_3(г), $[\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2Mn\}SO_2]$, $[\{(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2Mn\}_2SO]$ [36]
3 (плоская Т-образная)	O, S, O; [C(O)O, S, C(O)O]$^-$; [Me_2C—O, S, Me_2C—O]$^{-(c)}$ [37]
3 (пирамидальная)	SSF_2, OSC_2, S_8O (1 S), SO_3^{2-}, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$ (1 S), Me_3S^+, SF_3^+
4 (тетраэдрическая)	SO_3(тв) [т.е. циклический S_3O_9 или волокнистый $(SO_3)_\infty$], SO_2Cl_2, SO_4^{2-}, $S_2O_6^{2-}$ ($O_3SSO_3^{2-}$), $S_2O_7^{2-}$($O_3SOSO_3^{2-}$), $S_3O_{10}^{2-}$, $S_5O_{16}^{2-}$, ZnS (цинковая обманка и M = Be, Cd, Hg), ZnS (вюрцит и M = Cd, Mn)
4 (качели) (псевдотригонально-бипирамидальная)	SF_4
4 (пирамидальная)	пирамидальные кластеры $[(\mu_4\text{-}S)(OsL_n)_4]$ [38], диоктаэдрический кластер $[(\mu_4\text{-}S)_2Ru_8L_m]$ [39], октаэдрический кластер $\{S_2Nb_4\}$ $[(\mu_4\text{-}S)_2Nb_4(SPh)_{12}]^{4-}$ [40]
5 (квадратно-пирамидальная) (псевдооктаэдрическая)	SF_5^-, SOF_4, NiS (структура миллерита)
6 (октаэдрическая)	SF_6, S_2F_{10}, MS (тип NaCl, M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb, Ln, Th, U, Pu)
6 (тригонально-призматическая)	MS (тип NiAs), (M = Ti, V, Fe, Co, Ni), Hf_2S
7 (одношапочная тригонально-призматическая)	Ta_6S [41], Ti_2S [42]
8 (кубическая)	M_2S (тип антифлюорита, M = Li, Na, K, Rb)
9 (одношапочная квадратно-антипризмическая)	$[Rh_{17}(CO)_{32}(S)_2]^{3-}$ (инкапсулированный атом S) [43]
10 (двухшапочная квадратно-антипризматическая)	$[Rh_{10}(CO)_{10}(\mu\text{-}CO)_{12}S]^{2-}$ (инкапсулированный атом S) [44]

межатомное расстояние составляет 0,204 нм. Отметим, что S_4^{2+} изоэлектронен с известным гетероциклическим соединением S_2N_2 (с. 75). Выделено также светло-желтое соединение $[S_4]^{2+}[SbF_6]_2^-$.

Темно-синие растворы содержат S_8^{2+}, а рентгеноструктурное исследование $[S_8]^{2+}[AsF_6]_2^-$ показало, что этот катион имеет *экзо–эндо*-циклическое строение с длинной трансаннулярной связью, как это показано на рис. 15.10 (см. также с. 74).

Первоначально предполагалось, что ярко-красные растворы содержат катионы S_{16}^{2+}; было выделено соединение вероятного состава $S_{16}(AsF_6)_2$, однако кристаллографическое исследование [51] показало, что это соединение отвечает совершенно неожиданному составу $[S_{19}]^{2+}[AsF_6]_2^-$, который на основании аналитических данных ранее установить не удавалось. Этот удивительный катион состоит из двух семичленных колец, соединенных пятиатомной цепочкой. Как показано на рис. 15.11, одно из колец имеет конформацию ванны, в то время как второе разупорядочено (существует смесь конформаций кресла и ванны в соотношении 4 : 1). Расстояния S–S сильно варьируются (от 0,187 до 0,239 нм), а углы S–S–S принимают значения от 91,9° до 127,6°. (О катионах $[S_7X]^+$ см. на с. 46).

Растворы серы в олеуме содержат также парамагнитные частицы, вероятно, S_n^+, но их природа пока окончательно не установлена. Полисульфидные анионы S_n^{2-} обсуждаются на с. 36.

Сера в роли лиганда

Атом серы может играть роль концевого или мостикового лиганда. Дисульфид-ион S_2^{2-} тоже активен как лиганд, хорошо изучены и хелатирующие

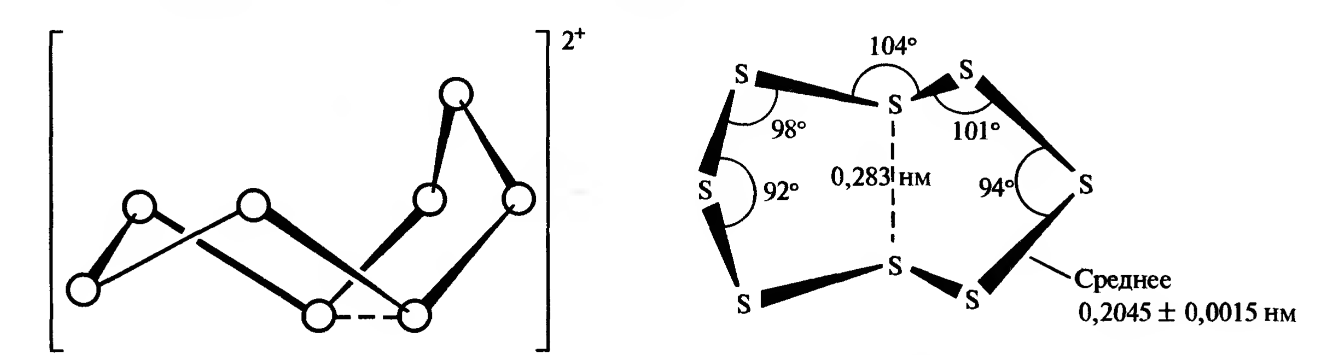


Рис. 15.10. Строение и геометрические параметры катиона S_8^{2+} в $[S_8]^{2+}[AsF_6]_2^-$

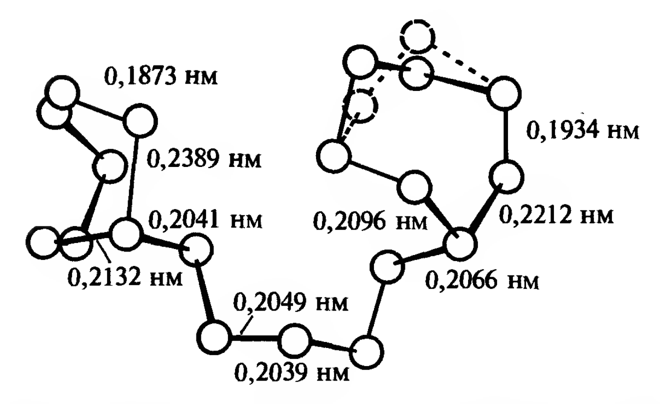


Рис. 15.11. Строение и некоторые геометрические параметры катиона S_{19}^{2+} (см. текст)

полисульфиды $-S_n-$. Эти разные «серные» лиганды коротко рассматриваются перед обсуждением широкого рядя соединений, в которых сера выступает в качестве донорного атома, например H_2S, R_2S, дитиокарбаматы и родственные анионы, 1,2-дитиолены и т.п. Лиганды, в которых донорным атомом является сера, обычно относят к лигандам класса *b* (мягкие льюисовские основания), в отличие от лигандов с донорным атомом кислорода, которые преимущественно относятся к классу *a* (жесткие основания Льюиса) (с. 251). Больший размер атомов серы и соответственно более сильная деформируемость электронного облака дают качественное объяснение этому различию. Следует также учитывать возможное участие d_π-орбиталей в образовании связей (см. сравнение N и P, т. 1, с. 390).

Некоторые примеры атома серы в роли мостикового лиганда даны на рис. 15.12. В случае μ_2-мостикового связывания серу обычно рассматривают как двухэлектронный донор, хотя в линейном мостиковом $[\{(C_5H_5)(CO)_2Cr\}_2S]$ ее, вероятно, лучше представлять как шестиэлектронный донор [35]. В тройном μ_3-мостике сера выступает как четырехэлектронный донор, использующий оба неспаренных электрона и одну неподеленную пару [52]. Если мостик объединяет три разных атома металла, то получается хиральная тетраэдраноподобная молекула; недавно (в 1980 г.) удалось разделить энантиомеры первого оптически активного кластерного соединения — красного комплекса $[\{Co(CO)_3\}\{Fe(CO)_3\}\{Mo(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2\}S]$ [53]. Кубаноподобное строение некоторых μ_3-S-соединений вызывает особенный интерес, поскольку подобные фрагменты играют определяющую роль во многих биологически важных системах, например фрагменты $\{(RS)FeS\}_4$, которые объединяют полипептидные цепочки в ферредоксинах (с. 430). При координации по μ_4-типу в образовании связей участвуют шесть электронов (если предполагать, что связь преимущественно ковалентная), хотя сульфиды металлов иногда рассматривают как соединения сульфид-ионов S^{2-}. Не обнаружено ни одного *молекулярного* соединения, в которых бы атом S связывал мостиком 6 или 8 атомов металла; такая координация предпочтительна в твердофазных соединениях, для многих из которых характерны связи между атомами, далекие по своим параметрам от чисто ионных.

Лиганд S_2 (который иногда удобнее представлять как S_2^{2-}) привлекает все большее внимание, поскольку не существует другого такого же простого лиганда с таким разнообразием способов координации. Более того, в одном случае (см. тип III, с. 27) он особенно эффективно стабилизирует кластеры металлов. Многие комплексы S_2 были получены случайно, и кажущаяся странность их стехиометрии становится понятной только после рентгеноструктурного исследования. Эти комплексы можно получить взаимодействием металлов или их соединений а) с электроположительной группой S_2 (например, S_2Cl_2 [54]), б) с нейтральной группой S_2 (обычно получаемой из S_8), в) с электроотрицательной группой (анионом) S_2^{2-} (раствор полисульфидов щелочных металлов). Примеры этих процессов таковы:

$$Nb + S_2Cl_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} NbS_2Cl_2$$

(см. рис. 15.14,*а*, с. 28)

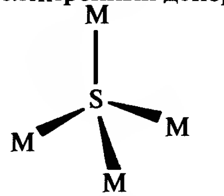
μ_2-мостиковый атом S (формально двухэлектронный донор)[a]

(Et$_3$P) Au — S — Au (PEt$_3$)

μ_3-(тройной)-мостиковый атом S (формально четырехэлектронный донор)

(Ph$_3$P) Au — S — Au (PPh$_3$), Au (PPh$_3$)

μ_4-(четверной)-мостиковый атом S (формально шестиэлектронный донор)



например, структура типа ZnS

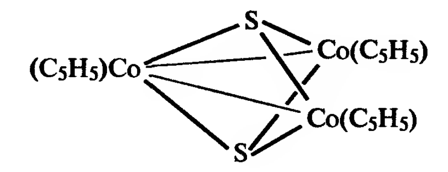
(Ph$_3$P)$_2$ Pt — S — Pt (PPh$_3$)$_2$

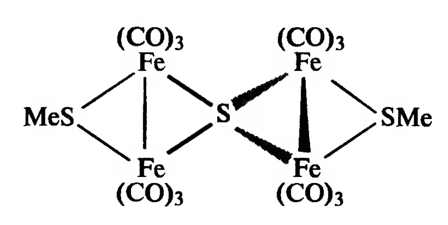
(OC)$_3$ Co — S — Co (CO)$_3$, Co (CO)$_3$

Zn (или Co), X, S, Zn, X = Me$_2$ As(S—)(S—)

ср. с [OBe$_4$(MeCO$_2$)$_6$]

[(PhS)$_2$Fe(S)$_2$Mo(S)$_2$]$^{2-}$





[(ON)$_2$Fe(S)$_2$Fe(NO)$_2$]$^{2-}$

красный анион Руссена

M$_4$S$_4$ (кубан)

M = [Fe(NO)] или [M′(C$_5$H$_5$)], где M′ = Cr, Mo, Fe, Co (а также в ферредоксинах, с.430)

S$_2$M$_4$(CO)$_2$ (CO, OC)

M = {Co(Co)$_2$}

[a] S можно рассматривать как шестиэлектронный донор в уникальном линейном комплексе [(C$_5$H$_5$)(Co)$_2$Cr≡S≡Cr(Co)$_2$(C$_5$H$_5$)]

Рис. 15.12. Атом серы как мостиковый лиганд

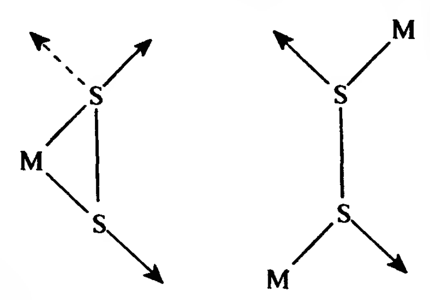
$$Nb + {}^1/_4S_8 + X_2 \xrightarrow{500\,^\circ C} NbS_2X_2 \quad (X = Cl,\ Br,\ I)$$

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O + H_2S + (NH_4)_2S_n \xrightarrow[\text{раствор } NH_3]{\text{водный}} (NH_4)_2[Mo_2(S_2)_6] \quad (\text{см. рис. 15.13,}\ \textit{г})$$

Связь S–S может также формироваться в реакциях непосредственного объединения, например:

$$2[(H_2O)_5Cr(SH)]^{2+} + I_2 \longrightarrow [(H_2O)_5CrSSCr(OH_2)_5]^{4+} + 2HI$$

Известно по крайней мере 8 способов координации S_2 (табл. 15.9) [55], все они основаны либо на боковом присоединении, либо на образовании мостика –S–S– с возможным последующим дополнительным связыванием через одну или две неподеленные пары, как это показано на схеме:



Часто в соединении сосуществуют разные типы координации (примеры см. на рис. 15.13,*б*, *в* и *ж*). Интересно, что для серы неизвестны примеры концевой координации M–S–S (см. комплексы дикислорода т. 1, с. 573). Подробное описание всех типов структур и связывания в них выходит за рамки данного учебника, однако следует отметить, что межатомные расстояния в дисульфидном фрагменте попадают в интервал 0,201–0,209 нм (табл. 15.9).

Интересно также следующее: особенность красно-оранжевого аниона $[Mo_4(NO)_4S_{13}]^{4-}$ (рис. 15.13,*б*) состоит в том, что два треугольных фрагмента из атомов Mo объединены по общему ребру, причем угол между двумя плоскостями Mo_3 равен 127,6°. Над каждой плоскостью располагается μ_3-связанный атом S (расстояния Mo–S 0,2501 нм), и еще один особый μ_4-связанный атом S находится на расстоянии 0,2616 нм от каждого из четырех атомов Mo. Четыре из пяти лигандов S_2^{2-} одновременно координированы концом (Mo–S 0,2465 нм) и «боком» (Mo–S 0,2492 нм), в то время как пятый лиганд S_2^{2-} — только «боком». Таким образом, комплекс содержит пять типов атомов серы, различающихся по способу координации. В комплексе $[Mn_4(CO)_{15}(S_2)_2]$ красного цвета (рис. 15.13,*в*) два лиганда S_2^{2-} неодинаковы (типы Ic и Id); четыре атома Mn связаны с 3, 3, 4 и 5 лигандами CO соответственно, а искаженная октаэдрическая координация достигается за счет дополнительного присоединения 3, 3, 2 и 1 атома серы. Кажется, нет причины предполагать, что диамагнитный мостиковый двухъядерный анион $[(NC)_5Co^{III}SSCo^{III}(CN)_5]^{6-}$ не относится к формальному IIa-типу дисульфидных комплексов, однако есть доказательства [59], что внешне подобный парамагнитный двухъядерный катион рутения (рис. 15.13,*г*) на самом деле является надсульфидным (S_2^-) комплексом с атомами рутения в двух разных степенях окисления: $[(NH_3)_5Ru^{II}SSRu^{III}(NH_3)_5]^{4+}$. Мостиковый двухъядерный кобальтовый анион подвергается удивительному окислению воздухом в водно-этанольном растворе при –15 °C: окисляется только один из мостиковых атомов серы; в результате образуется мостиковая тиосульфитная группа, координированная через два атома серы к двум атомам кобальта в соединении $[(NC)_5CoSSO_2Co(CN)_5]^{6-}$ [63]. Среди других недавно изученных S_2-комплексов $[V(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2(\eta^2\text{-}S_2)]$ [64], $[W_2(S)_2(SH)(\mu\text{-}\eta^3\text{-}S_2)\cdot(\eta^2\text{-}S_2)_3]^-$ [65], $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Fe_2(\mu\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-}S_2)]$ [66] и $[Ru_2\{P(OMe)_3\}_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(\mu\text{-}\eta^1,\eta^1\text{-}S_2)_2]$ [67].

Не все дисульфидные комплексы представляют собой дискретные молекулярные или ионные соединения. Помимо известных пиритов и дисульфидов типа марказита (с. 36) существуют и другие твердофазные соединения, содержащие частицы S_2^{2-}. Примером может служить полимерный NbS_2Cl_2 с хлоридными мостиками, упомянутый на с. 23 (рис. 15.14, *а*) и удивительный ряд соединений коричневого и красного цвета, получаемых нагреванием Mo или MoS_3 с S_2Cl_2, а именно: MoS_2Cl_2, MoS_2Cl_3 (рис. 15.14,*б*), $MO_2S_4Cl_5$ (рис. 15.14,*в*), $MO_2S_5Cl_3$ и $MO_3S_7Cl_4$ [54].

Комплексы с хелатирующими полисульфидными лигандами можно получить либо взаимодействием галогенида металла (комплексообразователя) с полисульфидами в растворе, либо по реакции гидридных комплексов с серой, например:

$$H_2PtCl_6 + (NH_4)_2C_x(aq) \xrightarrow{\text{кипячение}} (NH_4)_2[Pt^{IV}(S_5)_3]$$

$$[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Cl_2] + Na_2S_5 \longrightarrow [Ti^{IV}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(S_5)] + 2NaCl$$

$$[W(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2H_2] + {}^5/_8S_8 \longrightarrow [W^{IV}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(S_4)] + H_2S$$

В 1903 г. впервые был получен красный дианион $[PtS_{15}]^{2-}$, однако его строение как хирального трисхелатного пентасульфидного комплекса (рис. 15.15,*а*) было установлено лишь в 1969 г. [68]. Это редкий пример «чисто неорганического» (не содержащего углерод) оптически активного соединения [69][1].

[1] Другие подобные примеры — это разделение С. Германеком и Й. Плешеком энантиомеров кластерного соединения элемента главной группы *изо*-$B_{18}H_{22}$ [70], комплексный катион переходного металла первого ряда $[Co\{(\mu\text{-}OH)_2Co(NH_3)_4\}_3]^{6+}$, полученный А. Вернером, [71], и обнаруженный Ф. Манном комплексный анион переходного металла второго ряда *цис*-$[Rh\{\eta^2\text{-}(NH)_2SO_2\}_2(OH_2)_2]^-$ [72].

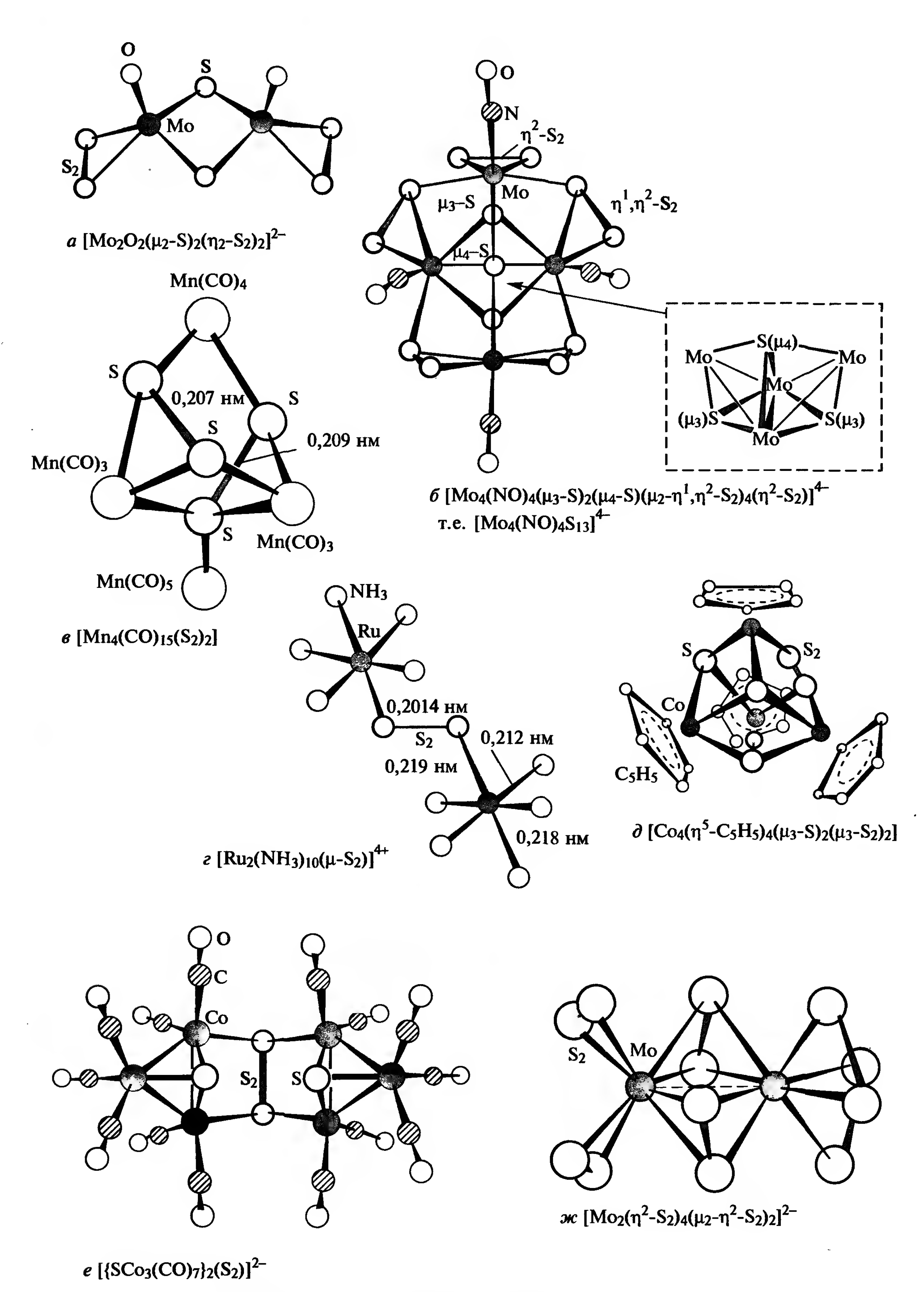


Рис. 15.13. Строение некоторых дисульфидных комплексов

Таблица 15.9. Типы дисульфидных комплексов металлов

Тип		Пример	Межатомное расстояние (S–S), нм	Структура
Ia	S M S	$[Mo_2O_2S_2(S_2)_2]^{2-}$	0,208(1)	Рис. 15.13,*а* [56]
Ib	M S M S	$[Mo_4(NO)_4S_{13}]^{4-}$	0,2048(7)	Рис. 15.13,*б* [57]
Ic	M S M S M	$[Mn_4(CO)_{15}(S_2)_2]$	0,207	Рис. 15.13,*в* [58]
Id	M M S M S M	$[Mn_4(CO)_{15}(S_2)_2]$	0,209	Рис. 15.13,*в* [58]
IIa	M S S M	$[Ru_2(NH_3)_{10}S_2]^{4+}$	0,2014(1)	Рис. 15.13,*г* [59]
IIb	M M S S M	$[Co_4(\eta^5\text{-}C_5H_5)_4(\mu_3\text{-}S)_2(\mu_3\text{-}S_2)_2]$	0,201(3)	Рис. 15.13,*д* [60]
IIc	M M S S M M	$[\{SCo_3(CO)_7\}_2S_2]$	0,2042(14)	Рис. 15.13,*е* [61]
III	S S M M	$[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$	0,2043(5)	Рис. 15.13,*ж* [62]

Строение комплекса $[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(S_5)]$ (рис. 15.15,*б*) уже обсуждалось ранее в связи с синтезом *цикло*-полисерных аллотропных форм. (с. 15). Шестичленное кольцо TiS_5 находится в конформации кресла, однако при температуре выше комнатной подвергается инверсии кресло–кресло; энергия активации для этого перехода составляет примерно 69 кДж · моль$^{-1}$. Аналогичная инверсия в $[Pt(S_5)_3]^{2-}$ идет еще легче, и исследование ЯМР на ядрах ^{195}Pt дает для ΔG этого перехода значение 50,5 ± 1,3 кДж · моль$^{-1}$ при 0 °С [74]. Другие примеры хелатирующих лигандов S_n^{2-} обнаружены в темном красно-коричневом двухзарядном анионе $[(\eta^2\text{-}S_5)Fe(\mu\text{-}S)_2Fe(\eta^2\text{-}S_5)]^{2-}$ и в необычном черном анионе $[Mo_2S_{10}]^{2-}$, который содержит четыре различных вида серных лигандов и демонстрирует по крайней мере шесть различных вариантов ближайшего окружения атомов серы (рис. 15.15,*в*) [76].

Более сложные структуры, в том числе содержащие полидентатные полимеры или металл-серные кластеры, постоянно обнаруживаются в полисульфидах, которые, несмотря на простой стехиометрический состав, часто очень сложны в структурном отношении. К последним примерам относятся соединения состава $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Th(\eta^4\text{-}S_5)]$ [77], $[NMe_4]^+[Ag(S_5)]_\infty^-$ [78], $[Cu_4(S_5)_2(py)_4]$ [79], $[PPh_4]_2 \cdot [In(\eta^2\text{-}S_4)(\eta^2\text{-}S_6)Br]$ [80], $[Li_2(\mu\text{-}S_6)(tmeda)_2]$ [81], $[Cu_3(\mu\text{-}S_4)_3]^{3-}$ [82], $[(\eta^2\text{-}S_6)Cu(\mu\text{-}\eta^1,\eta^1\text{-}S_8)Cu(\eta^2\text{-}S_6)]^{4-}$ [82], $[Cu_6S_{17}]^{2-}$ [83] и $[M_6S_{17}]^{4-}$ (M = Nb, Ta) [84].

Чтобы ознакомиться с методами синтеза таких соединений и подробностями структуры, следует читать оригинальные статьи, имеется также обзор по этой теме [85].

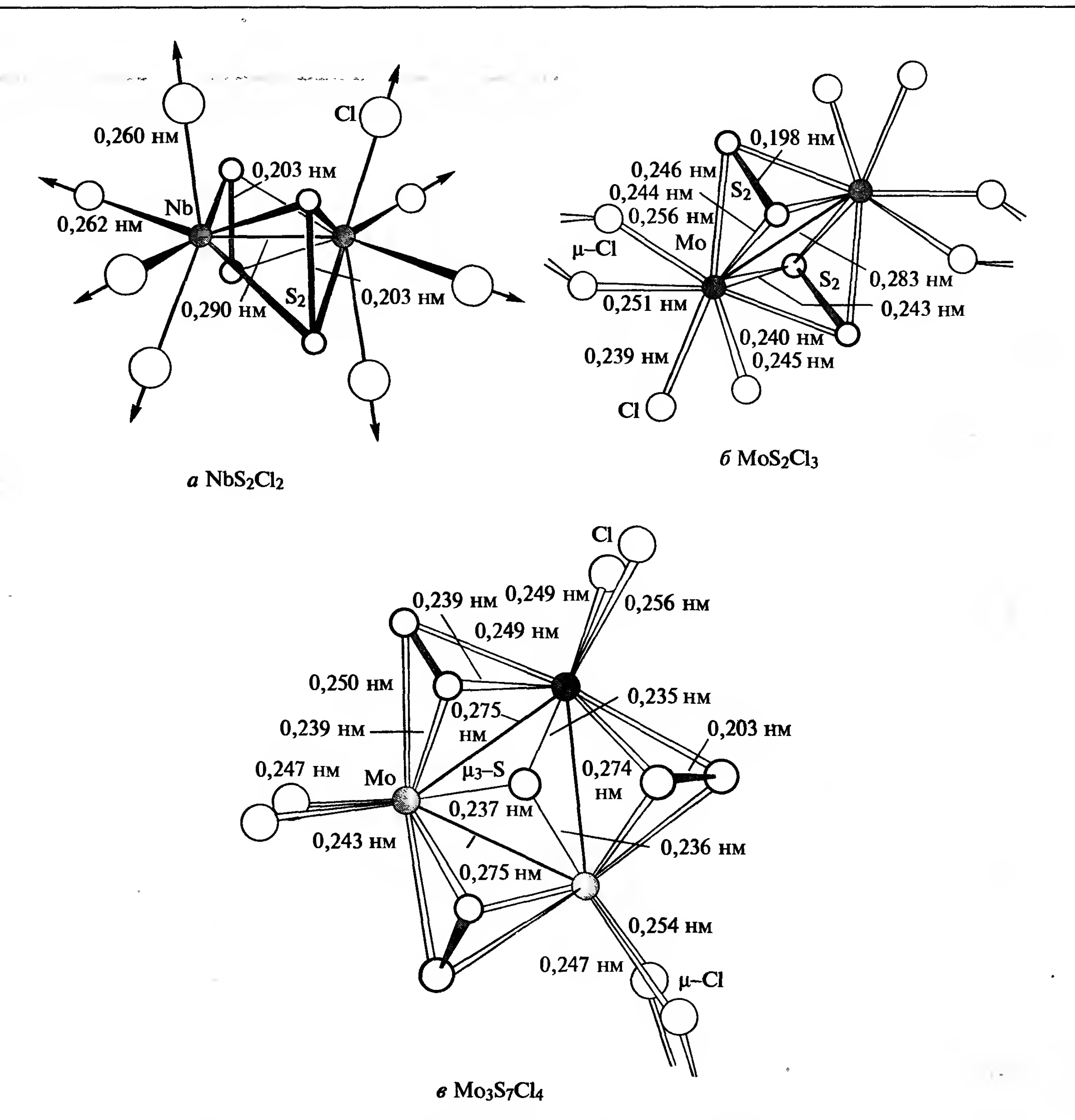
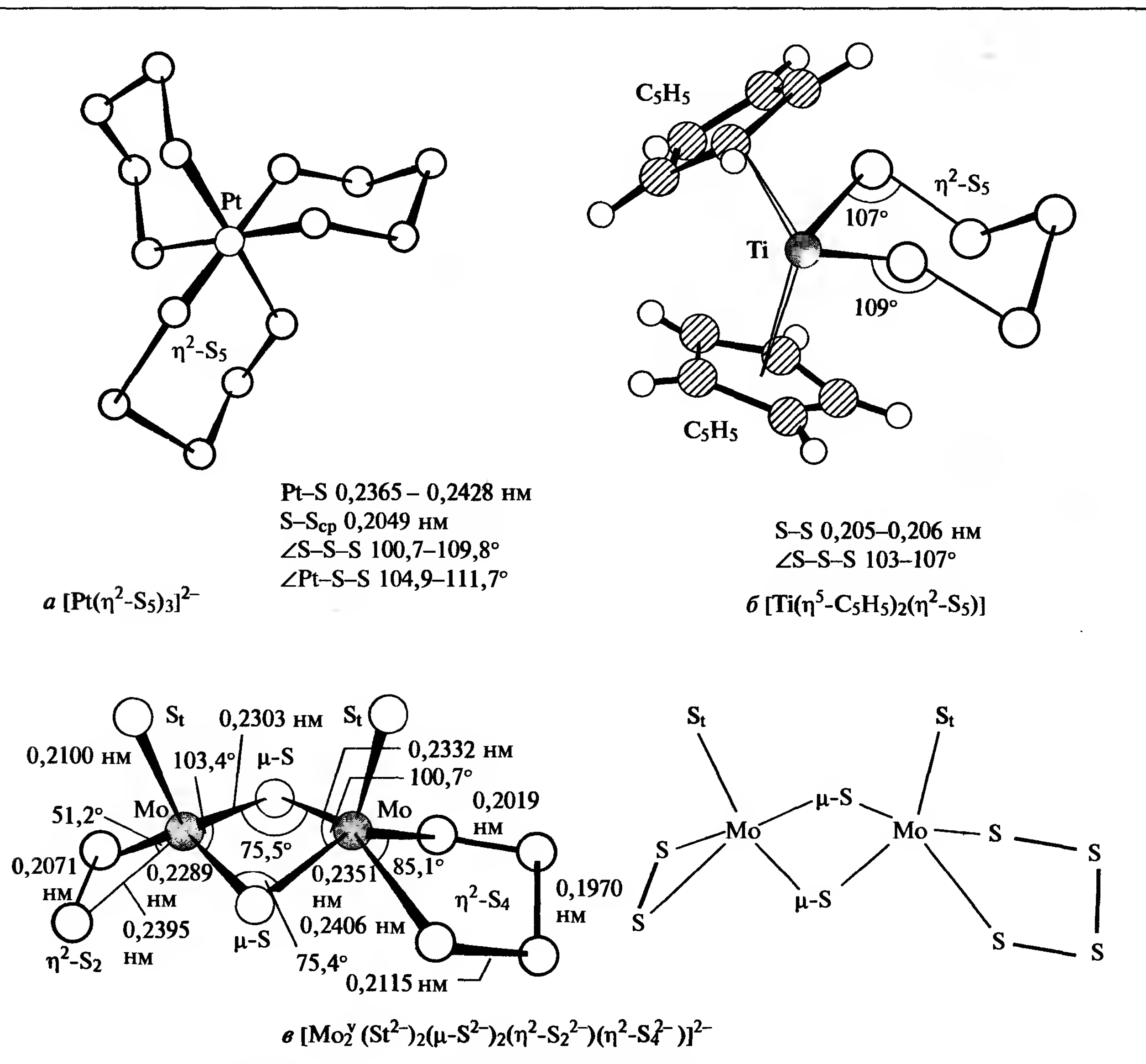


Рис. 15.14. Полимерные структуры с хлоридными мостиками: *а* — NbS_2Cl_2, *б* — MoS_2Cl_3, *в* — $Mo_3S_7Cl_4$

Другие лиганды, содержащие серу в роли донорного атома

Самое простое соединение серы H_2S заметно отличается от своего гомолога H_2O по способности участвовать в образовании комплексов: в то время как аквакомплексы исключительно многочисленны и чаще всего очень устойчивы (т. 1, с. 582), H_2S редко образует простые аддукты, что обусловлено легкостью его окисления до серы или легкостью депротонирования до HS^- либо S^{2-}. Комплекс $[AlBr_3(H_2S)]$ давно известен как устойчивое соединение с тетраэдрическим окружением атома алюминия [86], однако немногочисленные комплексы переходных металлов, относительно устойчивые при комнатной температуре, появились в результате более поздних исследований, например $[Mn(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(SH_2)]$, $[W(CO)_5(SH_2)]$ и *треугольные* кластерные комплексы $[Ru_3(CO)_9(SH_2)]$ и $[Os_3(CO)_9(SH_2)]$ [52, 87].

Действие H_2S на кислые водные растворы часто приводит к осаждению сульфидов металлов (см. схемы разделения в качественном анализе), однако в присутствии восстановителей, таких как Eu^{II}, H_2S может замещать H_2O в светло-желтом катионе аквапентаамминрутения(II):



в $[Mo_2^V(St^{2-})_2(\mu\text{-}S^{2-})_2(\eta^2\text{-}S_2^{2-})(\eta^2\text{-}S_4^{2-})]^{2-}$

Рис. 15.15. Строение и геометрические параметры $[Pt(\eta^2\text{-}S_5)_3]^{2-}$ (*а*), $[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(\eta^2\text{-}S_5)]$ (*б*) и $[Mo_2S_{10}]^{2-}$ (*в*); последний комплекс можно рассматривать как производное Mo^V с формулой $[Mo_2^V(S_t^{2-})_2(\mu\text{-}S^{2-})_2(\eta^2\text{-}S_2^{2-})(\eta^2\text{-}S_4^{2-})]^{2-}$. Отметим, что углы S–Mo–S меняются от 51,2° через 85,1° до 100,7° и 103,4°, межатомные расстояния Mo–S — от 0,211 нм через 0,229 и 0,235 нм до 0,241 нм, расстояния S–S — от 0,197 до 0,2115 нм, а для группы S_2^{2-} — 0,207 нм

$$[Ru(NH_3)_5(OH_2)]^{2+} + H_2S \rightleftharpoons [Ru(NH_3)_5(SH_2)]^{2+};$$

$$K_{298} = 1{,}5 \cdot 10^3$$

В отсутствие Eu^{II} идет окислительное депротонирование светло-желтого сероводородного производного и образуется оранжевый комплекс рутения(III) состава $[Ru(NH_3)_5(SH)]^{2+}$. В качестве других примеров комплексов, содержащих лиганд HS^-, можно привести $[Cr(OH_2)_5(SH)]^{2+}$, $[W(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3(SH)]$, $[Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)(PBu^n_3)(SH)]$, *транс*-$[PtH(PEt_3)_2(SH)]$ и *транс*-$[Pt(PEt_3)_2(SH)_2]$ [52, 88, 89].

S-Донорные лиганды SO, S_2O_2, SO_2 рассмотрены в разд. 15.2.5, а лиганды S–N-типа — в разд. 15.2.7. Тиоцианат-ион SCN^- — амбидентатный лиганд, но с тяжелыми металлами он образует связи предпочтительно через атом серы, а не через атом азота. Известны также мостиковые структуры (т. 1, с. 304), включающие фрагмент M–SCN–M и редкие мостики только из атомов серы MS(CN)M [90].

Хорошо изучены органические тиолиганды, например тиолы RSH (R = Et, Pr^n, Bu^t, Ph) [91], тиоэфиры SMe_2, SEt_2, тетрагидротиофен и т.д., хелатирующие дитиоэфиры, например $MeS(CH_2)_2SMe$, макроциклические лиганды, такие как $\{-(CH_2)_3S-\}_n$ с $n = 3$, 4 и т.д. [92]. Тиомочевина $(H_2N)_2C{=}S$ представляет собой еще один пример такого лиганда. Факторы, влияющие на устойчивость получаемых комплексов, уже обсуждались (т. 1, с. 191). Примечательно также, что когда $B_{10}H_{14}$ взаимодействует с

растворами тиоэфиров в среде OEt_2, тетрагидрофурана и т.п., реагирует тиолиганд, а не кислородсодержащие соединения, и образуются устойчивые *арахно*-бисаддукты состава $[B_{10}H_{12}(SR_2)_2]$ (т. 1, с. 172).

Следующий большой класс S-донорных лигандов — дитиокарбаматы $R_2NCS_2^{2-}$ и родственные анионы YCS_2^-, например дитиокарбоксилаты RCS_2^-, ксантаты $ROCS_2^-$, тиоксантогенаты $RSCS_2^-$, дитиокарбонат OCS_2^{2-}, тритиокарбонат SCS_2^{2-} и дитиофосфинаты $R_2PS_2^-$ (их применение см. т. 1, с. 474). Дитиокарбаматы могут быть как монодентатными, так и бидентатными (хелатирующими) лигандами:

Образование хелатных производных часто стабилизирует необычно высокую формальную степень окисления центрального атома металла, например $[Fe^{IV}(S_2CNR_2)_3)]^+$ и $[Ni^{IV}(S_2CNR_2)_3]^+$. Проявляется также склонность к стабилизации новых стереохимических конфигураций, необычных смешанных степеней окисления (например, для меди), промежуточных спиновых состояний (например, Fe^{III}, $S = {}^3/_2$) и к образованию разнообразных трисхелатных производных Fe^{III}, которые отвечают спиновому переходу ${}^2T_2 - {}^6A_1$ (с. 425) [93].

Дитиокарбаматы и их аналоги имеют два S-донорных атома, соединенных с одним атомом углерода, и их координационные производные иногда называют 1,1-дитиолатными комплексами. Если два атома серы соединены с соседними атомами углерода, то комплексы называют 1,2-дитиолатными, и это такой же многочисленный класс соединений. Примеры хелатирующих дитиоленовых лигандов (изображенных для удобства с локализованными валентными связями и ионными зарядами) таковы:

R = алкил, арил, CF_3, H   R = Me, F, Cl, H

Комплексы с этими лигандами усиленно изучались в течение нескольких последних десятилетий не только из-за исключительно интересных особенностей их строения и связывания, но также по причине разнообразного применения в промышленности [94–96]. Они служат высокоселективными аналитическими реагентами, применяются в хроматографии, служат поляризаторами в защитных солнечных очках, синхронизирующими добавками в неодимовых лазерах, полупроводниками, фунгицидами, пестицидами, ускорителями вулканизации, высокотемпературными добавками, повышающими износоустойчивость смазок, катализаторами полимеризации и окисления и даже проявителями отпечатков пальцев в судебной практике.

Комплексы, которые в качестве лигандов содержат только дитиолены, можно подразделить на шесть структурных типов, как схематически показано на рис. 15.16. Для бистиолатных комплексов характерна плоская структура с локальной симметрией D_{2h} вокруг атома металла (*а*), но иногда встречаются пятикоординационные димеры (*б*). Очень редкая пятикоординационная бис(дитиолатная) структура (*в*) со связью металл–металл была обнаружена в комплексах платины и палладия состава $[\{M(S_2C_2H_2)_2\}_2]$ с межатомными расстояниями Pd–Pd 0,279 нм и Pt–Pt 0,275 нм. Для трис(дитиолатных) комплексов возможны две предельные геометрические формы: тригонально-призматическая (рис. 15.16,*г*) и октаэдрическая (рис. 15.16,*е*). Эти две формы переходят одна в другую при повороте на 30° одной треугольной грани S_3 относительно другой; известны и формы с промежуточным углом поворота (рис. 15.16,*д*).

В грубом приближении можно сказать, что малораспространённая тригонально-призматическая геометрия (точечная симметрия D_{3h}) характерна для комплексов, «контролируемых лигандами», они часто нейтральны или содержат центральный атом в высокой степени окисления, например $M(S_2C_2R_2)_3$, где M = V, Cr, Mo, W, Re; в то же время более обычная октаэдрическая (D_3) форма реализуется, когда основное влияние на стереохимию оказывает центральный атом металла (как это происходит в восстановленных анионных комплексах). Так, восстановление тригонально-призматического $[V\{S_2C_2(CN)_2\}_3]$ до двухзарядного аниона $[V\{S_2C_2(CN)_2\}_3]^{2-}$ сопровождается искажением геометрической формы до промежуточной, в то время как аналог данного соединения состава $[Fe\{S_2C_2(CN)_2\}_3]^{2-}$ имеет хелатную октаэдрическую структуру (D_3). Промежуточная геометрия (рис. 15.16,*д*) обнаружена также в $[Mo\{S_2C_2(CN)_2\}_3]^{2-}$ и в вольфрамовом аналоге этого комплекса.

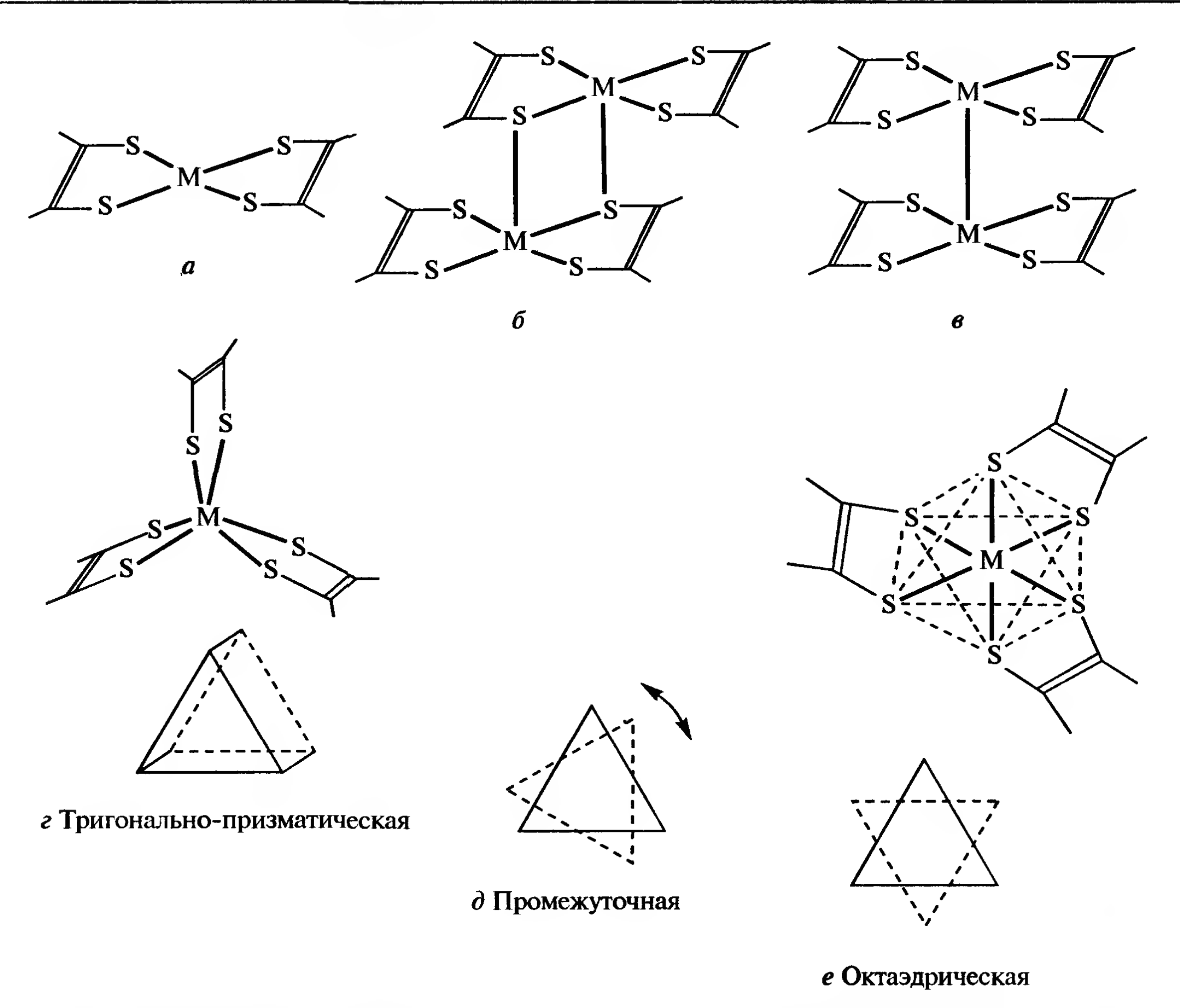


Рис. 15.16. Координационная геометрия бис- и трис-1,2-дитиоленовых комплексов (см. текст)

Описание связывания в 1,2-дитиоленовых комплексах является предметом дискуссии, поскольку циклическую систему можно представить разными способами, например:

Формальная степень окисления металла отличается на две единицы в этих предельных случаях (или на 6 единиц в трис-комплексах). Поэтому неясно, содержит ли рассмотренный выше комплекс $[V\{S_2C_2(CN)_2\}_3]$ центральный атом V^{VI} (!) или V^0; возможно, более адекватна промежуточная величина, но этот пример показывает трудности, связанные с определением разумной степени окисления атомов металла в окислительно-восстановительных рядах, когда электронная конфигурация самих лигандов также может изменяться в процессе восстановления. Такие ряды обратимых окислительно-восстановительных реакций — характерная черта многих дитиоленовых комплексов. Например, для $L = \{S_2C_2(CN)_2\}$:

$$[CrL_3]^0 \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [CrL_3]^{1-} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [CrL_3]^{2-} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [CrL_3]^{3-}$$

$$[NiL_2]^0 \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [NiL_2]^{1-} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [NiL_2]^{2-} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [NiL_2]^{3-}$$

подобные уравнения можно записать и для Pd, Pt и других аналогов [97]. Точно так же для димерных частиц с $L = \{S_2C_2(CF_3)_2\}$:

$$[\{CoL_2\}_2]^0 \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [\{CoL_2\}_2]^{1-} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [\{CoL_2\}_2]^{2-} \underset{-2e}{\overset{+2e}{\rightleftharpoons}} 2[CoL_2]^{2-}$$

Известны также смешанные комплексы, в которых металл координирован не только дитиоленом, но и другими лигандами — (η^5-C_5H_5), CO, NO, PR_3 и т.д.

15.2. Соединения серы

15.2.1. Сульфиды металлов [98,99]

Многие из наиболее важных распространенных в природе минералов и руд металлов относятся к сульфидам (с. 7), извлечение металлов из этих руд имеет огромное значение. Другие сульфиды металлов, хотя и не встречаются в природе, но могут быть синтезированы разнообразными препаративными методами, и многие из них обладают важными физическими или химическими свойствами, которые обусловливают их применение в промышленности. Закономерности изменения растворимости сульфидов служат основой широко распространенной схемы качественного химического анализа (определения элементов). Поэтому, прежде чем перейти к обсуждению систематической структурной химии сульфидов, следует кратко остановиться на их свойствах в целом.

Общая характеристика

Когда сульфидные руды обжигают на воздухе, могут протекать две реакции:

а) превращение исходного вещества в оксид (применяется в качестве первой стадии извлечения металла, например при обжиге сульфида свинца);

б) образование водорастворимых сульфатов, которые затем могут использоваться в гидрометаллургических процессах.

Условия (температура, давление кислорода и т.п.), необходимые для каждого из этих процессов, зависят от термодинамических свойств системы, а время обжига определяется кинетическими законами реакций газов с твердыми реагентами [100]. В соответствии с правилом фаз Гиббса

$$F + P = C + 2$$

где F — число степеней свободы (давление, температура и т.п.), P — число фаз, находящихся в равновесии, и C — число компонентов (различных независимых химических веществ) в системе. Отсюда следует, что в трехкомпонентной системе (металл–сера–кислород) при заданных температуре и общем давлении газовой фазы в равновесном состоянии могут сосуществовать *не более трех* конденсированных фаз. Области устойчивости различных твердых фаз при постоянной температуре могут быть показаны на диаграмме состояния системы, которая отражает зависимость равновесного давления SO_2 от давления кислорода в логарифмических шкалах. Идеализированная диаграмма состояния для такой системы, содержащей металл(II), приведена на рис. 15.17,*а*, а реальные диаграммы состояния для систем, содержащих медь (при 950 К) и свинец (при 1175 К), приведены на рис. 15.17,*б* и *в*. Следует отметить, что в идеальном случае все межфазные границы представляют собой прямые линии: между M/MO и MS/MSO_4 они вертикальны, в то время как другие имеют тангенс угла наклона 1,0 (M/MS), 1,5 (MS/MO) и –0,5 (MO/MSO_4)[1].

Применение этих общих принципов к методам выделения различных индивидуальных металлов из сульфидов показано в соответствующих разделах учебника, посвященных химии конкретных элементов.

Как отмечено выше, обжиг сульфидов металлов дает либо оксиды, либо сульфаты. Однако некоторые металлы (Cu, Ag, Hg, платиновые металлы) получают напрямую при окислении их сульфидов; для них характерно то, что их оксиды менее устойчивы, чем SO_2. Кроме того, металлический свинец извлекают путем частичного окисления галенита с образованием сульфата («шотландская печь», или процесс Ньюнема, т. 1, с. 350). Упрощенное уравнение реакции таково:

$$PbS + PbSO_4 \longrightarrow 2Pb + 2SO_2$$

Однако, как показано на рис. 15.17,*в*, система усложняется за счет присутствия нескольких устойчивых «основных сульфатов» типа $PbSO_4 \cdot nPbO$

---

[1] Эти простые соотношения можно легко вывести из следующих равновесий. Так, при постоянной температуре на границе фаз M/MO: $MO = M + {}^1/_2O_2(г)$; $K = p^{1/2}(O_2)$,
следовательно, $\lg p(O_2) = 2\lg K = \text{const}$, т.е. не зависит от $p(SO_2)$;
на границе фаз MS/MSO_4: $MSO_4 = MS + 2O_2(г)$; $K = p^2(O_2)$,
следовательно, $\lg p(O_2) = {}^1/_2\lg K = \text{const}$.
Для границы фаз M/MS: $MS + O_2(г) = M + SO_2(г)$; $K = p(SO_2)/p(O_2)$.
Отсюда: $\lg p(SO_2) = \lg K + \lg p(O_2)$, тангенс угла наклона равен 1,0.
Для границы фаз MS/MO: $MS + {}^3/_2O_2(г) = MO + SO_2(г)$; $K = p(SO_2)/p^{3/2}(O_2)$.
Отсюда $\lg p(SO_2) = \lg K + {}^3/_2\lg p(O_2)$, тангенс угла наклона равен 1,5.
Для границы фаз MO/MSO_4: $MSO_4 = MO + SO_2(г) + {}^1/_2O_2(г)$; $K = p(SO_2)\cdot p^{1/2}(O_2)$.
Поэтому $\lg p\,(SO_2) = \lg K - {}^1/_2\lg p(O_2)$, т.е. тангенс угла наклона равен –0,5.

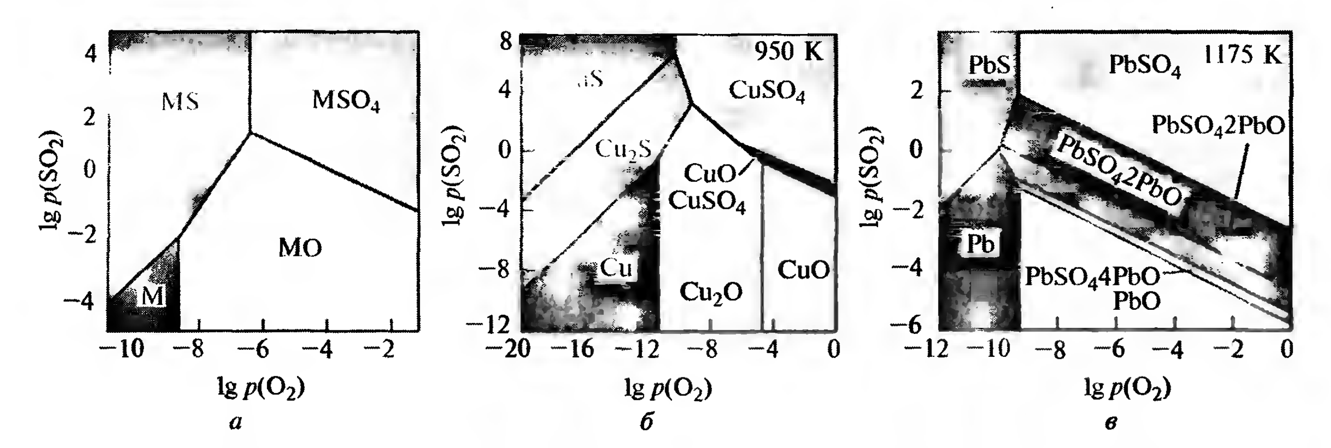


Рис. 15.17. Диаграммы состояния для систем металл (M)–сера–кислород (идеализированная) (*а*), Cu–S–O (*б*) и Pb–S–O (*в*)

(n = 1, 2, 4), которые реагируют с газообразным PbS при более низкой температуре, например:

$$PbSO_4 \cdot 2PbO(тв) + 2PbS(г) \longrightarrow 5Pb(ж) + 3SO_2(г)$$

Сульфиды металлов могут быть получены в лаборатории и в промышленном масштабе с помощью ряда реакций; продукты высокой чистоты редко получаются без дополнительной очистки; образуются и нестехиометрические фазы (с. 35). Наиболее важные методы получения сульфидов таковы:

а) прямое взаимодействие простых веществ (например, $Fe + S \longrightarrow FeS$);
б) восстановление сульфатов углем (например, $Na_2SO_4 + 4C \longrightarrow Na_2S + 4CO$);
в) осаждение из водных растворов обработкой сероводородом в кислой среде (для платиновых металлов, Cu, Ag, Au; Cd, Hg; Ge, Sn, Pb; As, Sb, Bi; Se, Te) или сульфидом аммония в щелочной среде (для Mn, Fe, Co, Ni, Zn; In, Tl);
г) насыщение раствора щелочи H_2S с образованием MHS с последующей реакцией с эквивалентным количеством щелочи (например, $KOH(aq) + H_2S \longrightarrow KHS + H_2O$; $KHS + KOH \longrightarrow K_2S + H_2O$).

Последний метод особенно удобен для получения водорастворимых сульфидов, хотя часто кристаллизуются гидраты типа $Na_2S \cdot 9H_2O$, $K_2S \cdot 5H_2O$. Гидросульфиды MHS также можно получить пропусканием H_2S в растворы металлов в жидком аммиаке. Недавно прокаливанием смеси K_2S и Rb_2S получен бесцветный гигроскопичный смешанный сульфид RbKS [100a].

Промышленное применение сульфидов металлов началось на раннем этапе возникновения химической промышленности в XVIII в. и продолжается до настоящего времени (например, последние разработки аккумуляторов на основе систем Li/S и Na/S; см. дополнение 15.3).

Восстановление Na_2SO_4 углеродом служило первой стадией не используемого сегодня процесса Леблана (1761 г.) для получения Na_2CO_3 (т. 1, с. 77). Сульфид Na_2S (или NaHS) до сих пор используется в кожевенной промышленности для удаления волоса перед дублением, для получения серосодержащих органических красителей, в качестве восстановителя органических нитросоединений в производстве аминов и в качестве флотационного реагента при обогащении медных руд. Он легко окисляется под действием кислорода воздуха, образуя тиосульфат:

$$2Na_2S + 2O_2 + H_2O \longrightarrow Na_2S_2O_3 + 2NaOH$$

Мировое производство Na_2S превышает 150 000 т в год, а для NaHS приближается к 100 000 т в год. Сульфид бария (из $BaSO_4$ и C) — это наибольший по объему производства продукт, содержащий барий, но только немного его поступает в продажу, в основном получение BaS служит первой стадией производства других соединений бария.

Сульфиды металлов широко различаются по своей растворимости в воде. Как и следует ожидать, преимущественно ионные сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворимы, однако заметный гидролиз приводит к тому, что растворы этих соединений дают сильнощелочную среду ($M_2S + H_2O \longrightarrow MSH + MOH$). Соответственно растворимость существенно зависит не только от температуры, но и от значения pH и парциального давления H_2S. Так, меняя кислотность, можно отделить As от Pb, Pb от Zn, Zn от Ni и Mn от Mg. В чистой воде растворимость Na_2S считают равной 18,06 г на 100 г H_2O, а для BaS — 7,28 г на 100 г воды. В случае некоторых

2—2867

Дополнение 15.3. Серно-натриевые аккумуляторы

В последние тридцать лет идут активные поиски альтернативных источников энергии, которые могли бы заменить уголь и углеводородное горючее. Один из возможных вариантов — водородная энергетика (т. 1, с. 47). Другой вариант (особенно для вторичных источников энергии) — это использование аккумуляторных батарей. В самом деле, электромобили изобретены одновременно с двигателями внутреннего сгорания — в 1888 г. В те дни, более ста лет назад, электромобили были распространены и хорошо продавались по сравнению с вонючими, неудобными и довольно ненадежными бензиновыми машинами. В 1899 г. электромобиль завоевал мировой рекорд скорости на дороге — 105 км/час. В начале XX в. такси в Нью-Йорке, Бостоне и Берлине были главным образом электрическими; в США было свыше 20 тыс. электромобилей и примерно 10 тыс. — в Лондоне. Даже сегодня бесшумные электромобили для доставки молока все еще эксплуатируются в Великобритании. Они используют традиционные свинцовые аккумуляторы (т. 1, с. 350), но они очень тяжелые и дорогие.

При той же массе система Na/S может запасти в пять раз больше энергии, чем обычный свинцовый аккумулятор; к дополнительным преимуществам аккумуляторов относятся бесшумность, дешевизна, практическое отсутствие загрязнения среды, надежность, длительность работы, исключительно низкие эксплуатационные расходы. Однако вплоть до недавнего времени электромобили отставали по длине пробега между подзарядками по сравнению с автомобилями с бензиновым двигателем и обладали значительно худшими эксплуатационными характеристиками (максимальной скоростью и интенсивностью разгона). Еще один минус — очень большое время подзарядки аккумуляторных батарей (15–20 часов) по сравнению со временем, идущим на заполнение горючим бензобака (1–2 мин). Перспективный путь — использование смешанных источников энергии (бензин/электрические батареи).

Обычные батареи состоят из жидкого электролита, разделяющего два твердых электрода. В Na/S-батарее картина обратная, т.е. твердый электролит разделяет два жидких электрода: керамическая трубка, изготовленная из твердого электролита — натриевого β-оксида алюминия (т. 1, с. 237), отделяет внутреннюю емкость с расплавленным натрием (т. пл. 98 °С) от наружной ванны с расплавленной серой (т. пл. 119 °С) и свободно пропускает катионы Na^+. Система в целом герметизирована и помещена в емкость из нержавеющей стали, которая также служит коллектором тока, протекающего с серного электрода. Внутри батареи ток проводят катионы Na^+, которые проходят сквозь твердый электролит и реагируют с серой. Схематически протекающую в ячейке реакцию можно записать следующим образом:

$$2Na(ж) + {}^{n}/_{8}S_8(ж) \longrightarrow Na_2S_n(ж)$$

В центральном отсеке расплавленный Na отдает электроны, которые проходят через внешнюю электрическую цепь и восстанавливают расплавленную серу S_8 до полисульфид-анионов S_n^{2-} (с. 36). Напряжение при разомкнутой цепи равно 2,08 В при 350 °С. Поскольку сера является электроизолятором, во внешний отсек помещают пористый уголь, чтобы обеспечить эффективную электропроводность: электродный объем частично заполнен серой, когда полностью заряжен, и целиком заполнен сульфидом натрия, когда полностью разряжен. Для подзарядки меняют полярность электродов, и протекающий ток возвращает ионы Na^+ в центральный отсек, где они, разряжаясь, превращаются в атомы натрия.

Типичные размеры батареи таковы: трубка из твердого электролита β-оксида алюминия длиной 380 мм и с наружным диаметром 28 мм, толщина стенок 1,5 мм. Обычный автомобильный аккумулятор этого типа может состоять из 980 таких ячеек (20 модулей по 49 ячеек в каждом) и давать напряжение разомкнутой цепи 100 В. Мощность батареи превышает 50 кВт. Оптимальная температура для работы ячейки 300–350 °С (чтобы обеспечить расплавленное состояние полисульфида натрия и адекватную проводимость твердого электролита (β-оксида алюминия) в отношении катионов натрия). Это означает, что ячейка должна быть теплоизолирована, чтобы предотвратить потери теплоты в окружающую среду и поддерживать электроды в расплавленном состоянии, когда они не действуют. Такая система по весу в 5 раз легче эквивалентного свинцового аккумулятора и имеет сходный срок службы (~1000 циклов подзарядки).

менее основных элементов (например, Al_2S_3, Cr_2S_3) гидролиз идет до конца, и действие Na_2S на раствор катиона такого металла вызывает выпадение осадка гидроксида; аналогично эти сульфиды (и, например, SiS_2) быстро реагируют с водой с выделением H_2S.

В противоположность растворимым в воде сульфидам 1 и 2-й групп соответствующие сульфиды металлов 11 и 12-й групп относятся к самым малорастворимым веществам. Литературные значения часто очень противоречивы, и надо пользоваться ими осторожно при интерпретации данных. Так, для черного сульфида HgS наиболее приемлемое значение произведения растворимости $[Hg^{2+}][S^{2-}]$ равно $10^{-51,8}$, т.е.:

$$HgS(тв) \rightleftharpoons Hg^{2+}(aq) + S^{2-}(aq); \quad pK = 51,8 \pm 0,5$$

Однако это не означает, что концентрация катионов ртути в растворе составляет только $10^{-25,9}$ моль · л$^{-1}$ (т.е. менее 1 атома ртути в 100 л!), поскольку одновременно может идти процесс комплексообразования, приводящий к частицам $[Hg(SH)_2]$ (в слабокислой среде) или $[HgS_2]^{2-}$ (в щелочной среде):

$$HgS(тв) + H_2S \text{ (1 атм)} \rightleftharpoons [Hg(SH)_2](aq); \quad pK = 6,2$$

$$HgS(тв) + S^{2-}(aq) \rightleftharpoons [HgS_2]^{2-}(aq); \quad pK = 1,5$$

Иногда также происходит гидролиз.

Структурная химия сульфидов металлов

Преимущественно ионные сульфиды щелочных металлов M_2S (Li, Na, K, Rb, Cs) обладают структурой типа антифлюорита (т. 1, с. 120), в которой каждый атом S находится в кубическом окружении из восьми атомов M, а каждый атом металла находится внутри тетраэдра из атомов серы. Сульфиды щелочноземельных металлов MS (Mg, Ca, Sr, Ba) кристаллизуются в структурном типе NaCl (6 : 6) (т. 1, с. 230), как и многие другие моносульфиды металлов со значительно менее осно́вными свойствами (M = Pb, Mn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Th, U, Pu). Однако многие металлы из правой части блока переходных элементов демонстрируют склонность к усилению ковалентности связи, что ведет либо к понижению координационного числа, либо к образованию слоистых кристаллических решеток [101]. Так, MS (Be, Zn, Cd, Hg) принимают структуру цинковой обманки (4 : 4) (с. 531), а ZnS, CdS и MnS также кристаллизуются в модификации вюрцита (4 : 4) (с. 531). В обеих этих структурах и M, и S имеют тетраэдрическое окружение, в то время как в PtS (тоже координация 4 : 4) плоско-квадратное расположение четырех атомов серы вокруг каждого атома платины, что более отвечает ковалентному, а не ионному характеру связи. Сульфиды элементов 13-й группы состава M_2S_3 (т. 1, с. 241) имеют дефектные структуры типа ZnS с различным расположением вакансий в кристаллической решетке.

Наиболее распространен среди моносульфидов структурный тип NiAs (арсенида никеля) (рис. 15.18,*а*). Каждый атом серы находится в тригонально-призматическом окружении из 6 атомов металла, в то время как каждый атом M с координационным числом 8 окружен шестью октаэдрически расположенными атомами серы и двумя дополнительными атомами металла, которые копланарны четырем атомам серы. Важная особенность этой структуры — сближение атомов M в цепях, вытянутых вдоль вертикальной оси *c* (например, межатомное расстояние для FeS составляет 0,260 нм). Структуру можно рассматривать как переходную между структурой типа NaCl (6 : 6) и высококоординационными структурами, типичными для металлов. Структура NiAs реализуется в большинстве моносульфидов MS переходных металлов первого ряда (M = Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni), а также в селенидах и теллуридах этих элементов.

Структура NiAs родственна гексагональной слоистой структуре CdI_2, показанной на рис. 15.18,*б*. Соответствующая стехиометрия достигается просто появлением вакансий в половине слоев M структуры NiAs. В структурном типе $CdlI_2$ кристаллизуются дисульфиды MS_2 (M = Ti, Zr, Hf, Ta, Pt и Sn), а Tl_2S имеет структуру типа анти-CdI_2. Постепенное частичное заполнение пустующих слоев металла ведет к образованию фаз промежуточного состава, как показано на примере системы Cr–S (табл. 15.10).

Для некоторых элементов промежуточные фазы имеют широкие интервалы составов, пределы которых зависят от температуры системы. Например, при 1000 °C существует ряд нестехиометрических

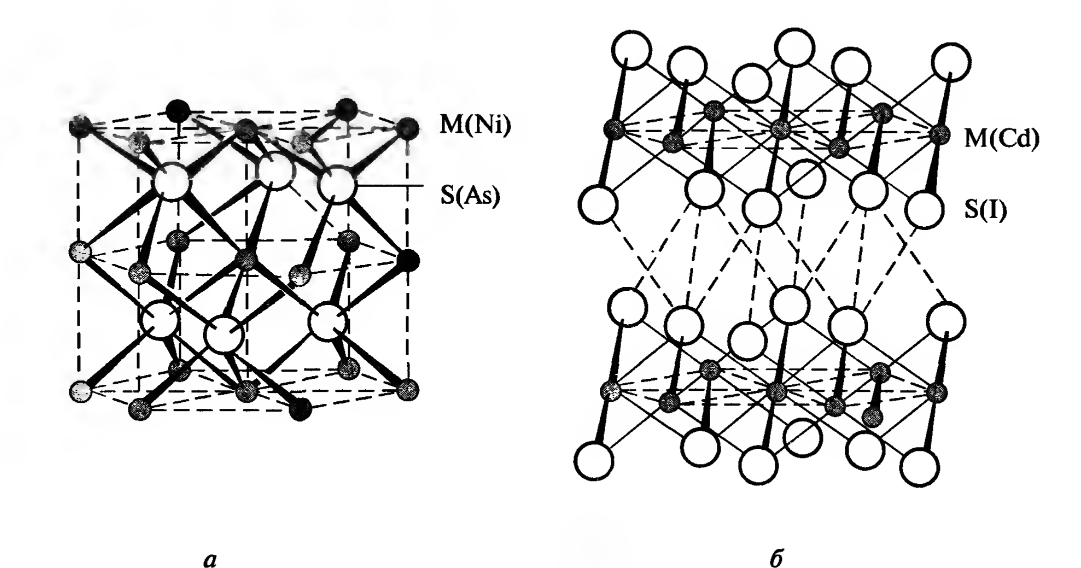


Рис. 15.18. Сравнение структуры арсенида никеля (*а*), которая характерна для многих моносульфидов MS, со структурой иодида кадмия (*б*), принимаемой некоторыми дисульфидами MS_2. Переход от первой структуры ко второй можно осуществить удалением через один слоев атомов M

Таблица 15.10. Некоторые сульфиды хрома (см. текст)

Условная формула	Отношение Cr:S расчетное	Отношение Cr:S наблюдаемое	Соотношение позиций, занятых в чередующихся слоях	Случайные или упорядоченные вакансии [а]
CrS[б]	1,000	≈ 0,97	1:1	Нет
Cr_7S_8	0,875	0,88–0,87	1:3/4	Случайные
Cr_5S_6	0,833	0,85	1:2/3	Упорядоченные
Cr_3S_4	0,750	0,79–0,76	1:1/2	Упорядоченные
Cr_2S_3	0,667	0,69–0,67	1:1/3	Упорядоченные
(CrS_2)	0,500	Не наблюдалось	1:0	–

[а] Относится к вакансиям в чередующихся слоях.
[б] CrS имеет уникальную моноклинную структуру, переходную между типами NiAs и PtS.

сульфидов титана $TiS_{0,97}$–$TiS_{1,06}$, $TiS_{1,204}$–$TiS_{1,333}$, $TiS_{1,377}$–$TiS_{1,594}$, $TiS_{1,810}$–$TiS_{1,919}$ [101]. Многие диселениды и дителлуриды также принимают структуру типа CdI_2 и некоторые из них демонстрируют почти непрерывные вариации состава, например CoTe → $CoTe_2$. Родственная слоистая структура типа $CdCl_2$ (6 : 3) реализуется в TaS_2, а слоистые структуры MoS_2 и WS_2 рассматриваются на с. 351.

Наконец, многие дисульфиды имеют совершенно другой структурный мотив, они построены как бесконечные трехмерные сетки из атомов M и дискретных частиц S_2. Преобладают структурные типы пиритов FeS_2 (также для M = Mn, Co, Ni, Ru, Os) и марказита (среди дисульфидов известен только для FeS_2). Пириты можно описать как искаженные структуры типа NaCl, в которых центры частиц S_2 (форма штанги, расстояние S–S равно 0,217 нм) расположены в позициях атомов Cl, но частицы ориентированы так, что они отклоняются от кубических осей. Структура марказита — это один из вариантов структуры рутила (TiO_2, с. 299), в которой колонки соединенных ребрами октаэдров повернуты так, чтобы сблизились пары атомов серы в соседних колонках (расстояние S–S 0,221 нм).

Многие сульфиды металлов обладают важными физическими свойствами [98, 102]. Среди них есть электрические изоляторы, полупроводники, проводники с металлической проводимостью и сверхпроводники, например NbS_2 (ниже 6,2 K), TaS_2 (ниже 2,1 K), $Rh_{17}S_{15}$ (ниже 5,8 K), CuS (ниже 1,62 K) и CuS_2 (ниже 1,56 K). Точно так же среди них есть диамагнетики, парамагнетики, температурно независимые парамагнетики, ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики.

Структуры более сложных тройных сульфидов металлов, таких как $BaZrS_3$ (тип перовскита, с. 301), $ZnAl_2S_4$ (тип шпинели, т. 1, с. 236) и $NaCrS_2$ (сверхструктура NaCl) не демонстрируют принципиально новых особенностей. То же относится к тиосолям, в которых могут присутствовать дискретные анионы (например $Tl_3[VS_4]$), цепочки, образованные сочленением через вершины (например, Ba_2MnS_3) или ребра (например, $KFeS_2$), двойные цепочки (например, Ba_2ZnS_3), двойные слои (например, KCu_4S_3) или трехмерные сетки (например, $NH_4Cu_7S_4$) [103]. Встречаются также дискретные кластеры [104].

Полисульфидные анионы

Полагают, что в структурах пирита и марказита присутствуют частицы S_2^{2-}, хотя вариации межатомных расстояний и другие свойства указывают на значительное отклонение от чисто ионной модели. Известно множество высших полисульфидов S_n^{2-}, особенно для высокоэлектроположительных элементов, таких как Na, K, Ba и т.п. При комнатной температуре они желтого цвета, становятся темно-красными при нагревании и могут рассматриваться как соли полисульфанов (с. 38). Типичные примеры — M_2S_n (n = 2–5 для Na, 2–6 для K, 6 для Cs), BaS_2, BaS_3, BaS_4 и т.п. Полисульфиды, в отличие от моносульфидов, легкоплавкие твердые вещества: опубликованные сведения о температурах плавления несколько расходятся, но представительная выборка данных такова (°C):

Na_2S	Na_2S_2	Na_2S_4	Na_2S_5	
1180	484	294	255	
K_2S_3	K_2S_4	K_2S_5	K_2S_6	BaS_3
292	~145	211	196	554

Структуры соединений приведены на рис. 15.19. Ион S_3^{2-} имеет угловую форму (C_{2v}) и изоэлектро-

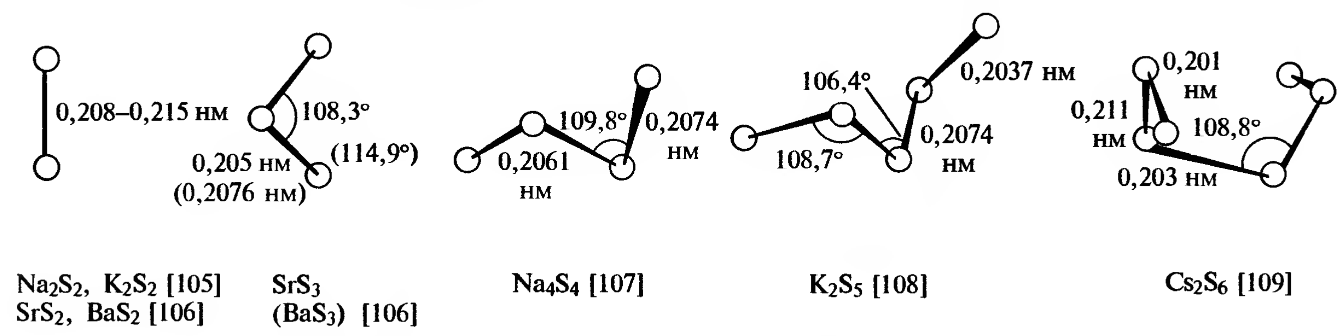


Рис. 15.19. Структуры полисульфидных анионов S_n^{2-} в $M_2^IS_n$ и BaS_n

нен с SCl_2 (с. 43). Ион S_4^{2-} имеет симметрию C_2, близкую к тетраэдрическим валентные углы и диэдральный угол 97,8° (см. с. 13). Ион S_5^{2-} также имеет приблизительную симметрию C_2 (вокруг центрального атома S); он представляет собой искривленную, но неразветвленную цепь с валентными углами, близкими к тетраэдрическим, и небольшим, но заметным различием между длиной концевых и внутренних связей S–S. Ион S_6^{2-} имеет чередующиеся расстояния S–S и валентные углы в интервале 106,4–110,0° (среднее значение 108,8°). Некоторые из литературных ссылок на рис. 15.19 дают подробности препаративного синтеза: это может быть прямая реакция стехиометрических количеств простых веществ в запаянной ампуле или реакция MSH с S в этаноле [110]. Интересно, что, несмотря на очевидное присутствие ионов S_3^{2-} в K_2S_3, BaS_3 и т.п., спектры комбинационного рассеяния *расплавленного* «Na_2S_3» показывают, что этот ион диспропорционирует на S_2^{2-} и S_4^{2-} [111].

15.2.2. Гидриды серы (сульфаны)

Сероводород H_2S — единственный термодинамически устойчивый сульфан; он широко распространен в природе как продукт вулканической или бактериальной деятельности и фактически является главным источником элементарной серы (с. 6–7). Сероводород известен с древних времен, а его химия широко изучалась с XVII в. [112]. Сероводород отвратительно пахнет, очень ядовит и знаком всем студентам-химикам. Его запах ощущается при содержании $2 \cdot 10^{-6}$%, однако газ может лишать чувствительности обонятельные рецепторы, поэтому интенсивность запаха не дает возможности почувствовать опасную концентрацию. Сероводород вызывает раздражение при содержании $5 \cdot 10^{-4}$%, головную боль и тошноту при $1 \cdot 10^{-3}$%, немедленный паралич и смерть при 0,01%; следовательно, он так же ядовит и опасен, как HCN.

H_2S легко получить в лаборатории обработкой FeS разбавленной соляной кислотой в аппарате Киппа. Более чистый сероводород можно получить при гидролизе CaS, BaS или Al_2S_3. Чистейший газ получается прямой реакцией водорода и серы при 600 °С. Некоторые физические свойства H_2S приведены в табл. 15.11 [113]. Сравнение его свойств со свойствами воды (т. 1, с. 580) показывает отсутствие водородных связей в H_2S [114]. Сравнение с H_2Se, H_2Te и H_2Po дано на с. 117.

H_2S легко растворяется в водных растворах кислот и щелочей. Чистая вода растворяет 4,65 объема газа при 0 °С и 2,61 объема при 20 °С. Иначе говоря, насыщенный раствор H_2S при атмосферном давлении и 25 °С имеет концентрацию 0,1 М:

$$H_2S(г) \rightleftharpoons H_2S(aq);\ K = 0{,}1023;\ pK = 0{,}99$$

В водных растворах H_2S является слабой кислотой (т. 1, с. 54). При 20 °С устанавливаются равновесия [115]:

$$H_2S(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HS^-(aq);\quad pK_{a1}' = 6{,}88 \pm 0{,}02$$

$$HS^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + S^{2-}(aq);\quad pK_{a2} = 14{,}15 \pm 0{,}05$$

Таблица 15.11. Некоторые молекулярные и физические свойства H_2S

Расстояние (S–H), нм	0,1336 (г)
Угол H–S–H	92,1° (г)
Т. пл., °С	−85,6
Т. кип., °С	−60,3
Критическая температура, °С	100,4
Критическое давление, атм	84
$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	20,1 (г)
Плотность (тв), г · см$^{-3}$	1,12 (−85,6 °С)
Плотность (ж), г · см$^{-3}$	0,993 (−85,6 °)
Вязкость, сП	0,547 (−82 °С)
Диэлектрическая проницаемость, ε	8,99 (−78 °С)
Удельная электропроводность, Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$	$3{,}7 \cdot 10^{-11}$ (−78 °С)

Химические свойства таких растворов уже обсуждались на с. 33. При низких температурах из них кристаллизуется гидрат состава $H_2S \cdot 5^3/_4H_2O$. В кислой среде H_2S служит мягким восстановителем, например, даже при стоянии на воздухе из его раствора медленно осаждается сера. Газ вспыхивает голубым пламенем на воздухе, дает при этом воду и SO_2 (или H_2O и S при недостатке воздуха). Аддукты были рассмотрены на с. 28.

В очень сильнокислых неводных растворителях (смесь HF и SbF_5) H_2S действует как основание (акцептор протонов); из таких растворов выделено белое твердое кристаллическое соединение состава $[H_3S]^+[SbF_6]^-$ [116]. Это соединение, которое стало первым примером устойчивой соли сульфония H_3S^+, можно хранить при комнатной температуре в контейнерах из фторопласта-4 (тефлона) или фторопласта-3, но кварц оно разрушает. Колебательные спектры подтверждают пирамидальную структуру симметрии C_{3v}, которую следовало ожидать для частицы, изоэлектронной с PH_3 (т. 1, с. 460). В присутствии избытка H_2S при –80 °C можно получить соли тримеркаптосульфония $[S(SH)_3]^+[AsF_6]^-$ и $[S(SH)_3]^+[SbCl_6]^-$ [117]; этот катион изоэлектронен с $P(PH_2)_3$ (т. 1, с. 461) и для него предсказана симметрия C_{3v}.

Полисульфаны H_2S_n с $n = 2–8$ получены и выделены в чистом виде, а в виде смесей получены многие высшие гомологи с различными значениями *n*. Современные знания об этих многочисленных соединениях берут начало главным образом от элегантных работ Ф. Фехера и его группы, выполненных в 1950-х гг. Все полисульфаны имеют неразветвленные цепи из *n* атомов серы, что отражает хорошо известную склонность данного элемента к катенации (с. 11). Полисульфаны — реакционноспособные жидкости, плотность, вязкость и температура кипения которых увеличиваются с ростом длины цепи. H_2S_2, аналог H_2O_2, бесцветный, но другие полисульфаны желтого цвета, причем цвет их становится темнее с ростом длины цепи.

Полисульфаны сначала получали сплавлением $Na_2S \cdot 9H_2O$ с различными количествами серы с последующей обработкой образовавшегося полисульфидного раствора избытком разбавленной соляной кислоты при –10 °C. Получаемое желтое «масло» представляет собой смесь главным образом H_2S_n ($n = 4–7$). В настоящее время полисульфаны получают с помощью других реакций, например:

$$Na_2S_n(aq) + 2HCl(aq) \longrightarrow 2NaCl(aq) + H_2S_n \quad (n = 4–6)$$

Таблица 15.12. Некоторые физические свойства полисульфанов [118]

Соединение	Плотность, г·см$^{-3}$	p_{20}, мм рт. ст.	Т. кип., °C (экстраполир.)
H_2S_2	1,334	87,7	70
H_2S_3	1,491	1,4	170
H_2S_4	1,582	0,035	240
H_2S_5	1,644	0,0012	285
H_2S_6	1,688	–	–
H_2S_7	1,721	–	–
H_2S_8	1,747	–	–

$$S_nCl_2(ж) + 2H_2S(ж) \longrightarrow 2HCl(г) + H_2S_{n+2}(ж)$$

$$S_nCl_2(ж) + 2H_2S_m(ж) \longrightarrow 2HCl(г) + H_2S_{n+2m}(H_2S_6–H_2S_{18})$$

Очистку проводят перегонкой при пониженном давлении. Некоторые физические свойства полисульфанов приведены в табл. 15.12.

Все полисульфаны легко окисляются и термодинамически неустойчивы по отношению к диспропорционированию:

$$H_2S_n(ж) \longrightarrow H_2S(г) + \frac{n-1}{8} S_8(тв)$$

Катализаторами этого диспропорционирования служат щелочи, и даже их следов, извлекаемых из стекла контейнера, достаточно, чтобы вызвать осаждение серы. Они также разлагаются под действием сульфит- или цианид-ионов:

$$H_2S_n + (n-1)SO_3^{2-} \longrightarrow H_2S + (n-1)S_2O_3^{2-}$$

$$H_2S_n + (n-1)CN^- \longrightarrow H_2S + (n-1)SCN^-$$

Первая реакция, в частности, представляет собой удобный способ количественного анализа — определение H_2S (осажденного в виде CdS) и иодометрическое определение образовавшегося тиосульфата.

15.2.3. Галогениды серы

Фториды серы

Семь известных фторидов серы довольно сильно отличаются от других галогенидов серы по своей устойчивости, реакционной способности и даже стехиометрии, так что удобнее их рассматривать отдельно от остальных галогенидов серы. Более того, они предоставляют широкое поле деятельности для структурных и теоретических исследова-

ний, поскольку образуют необычайно широкий ряд ковалентных молекулярных соединений, в которых сера имеет степени окисления 1, 2, 3, 4, 5 и 6 и все координационные числа от 1 до 6 (если включить в этот ряд также SF_5^-). Эти соединения демонстрируют редкий пример структурной изомерии среди простых молекулярных неорганических соединений (FSSF и SSF_2), а также образование пар мономер—димер (SF_2 и F_3SSF). Сначала рассмотрим их строение и физические свойства, а затем — возможные способы получения и химические свойства.

Строение и физические свойства. Структуры, точечные группы симметрии и геометрические параметры молекул фторидов серы суммированы на рис. 15.20 [119]. S_2F_2 похож на H_2O_2, H_2S_2, O_2F_2 и S_2X_2, полезно сравнить длины связей, валентные и диэдральные углы в этих молекулах. Изомер SSF_2 (тиотионилфторид) включает трехкоординированный атом S^{IV} и монокоординированный атом S^{II}; следует отметить, что формально двойная связь S–S по длине очень близка к одинарной связи в другом изомере. Неустойчивые частицы SF_2, как и ожидалось, имеют угловую конфигурацию в газовой фазе, но соединение уникально тем, что легко протекает димеризация путем внедрения второй частицы SF_2 по связи S–F. Строение образующейся молекулы F_3SSF в некотором смысле промежуточное между S_2F_2 и SF_4 и основано на тригональной бипирамиде, в которой экваториальный атом F замещен группой SF. Четыре разных резонансных сигнала в спектре ЯМР ^{19}F при –100 °C указывают на неэквивалентность двух аксиальных атомов F и, следовательно, затрудненное вращение вокруг связи S–S.

Структура молекулы SF_4 особенно примечательна. Она основана на тригональной бипирамиде с одной экваториальной позицией, занятой неподеленной парой электронов; это искажает структуру, а именно уменьшает валентный угол F–S–F в экваториальной плоскости от 120° до 101,6° и сдвигает аксиальные атомы F_{ax} по направлению к экваториальным атомам F_{eq}. Имеется также заметное различие между длинной связью $S–F_{ax}$ и короткой связью $S–F_{eq}$. Низкотемпературный спектр ЯМР ^{19}F точно указывает на симметрию C_{2v}, поскольку наблюдаемые два триплета с интенсивностями согласуются только с двумя неэквивалентными наборами из двух атомов F каждый в этой группе симметрии (^{19}F, как и ^1H, имеет ядерный спин $^1/_2$) [120]. Так, аксиальная неподеленная пара (C_{3v}) привела бы к дублету и квартету с соотношением интегральных интенсивностей 3 : 1, в то время как все другие возможные типы симметрии (T_d, C_{4v}, D_{4h}, D_{2d}, D_{2h}) дали бы узкий синглет от четырех эквивалентных атомов фтора. Выше –98 °C и при 30 МГц линии в спектре ЯМР ^{19}F постепенно уширяются, а при –47 °C сливаются в один широкий сигнал, который постепенно сужается и превращается в узкий синглет при более высоких темпе-

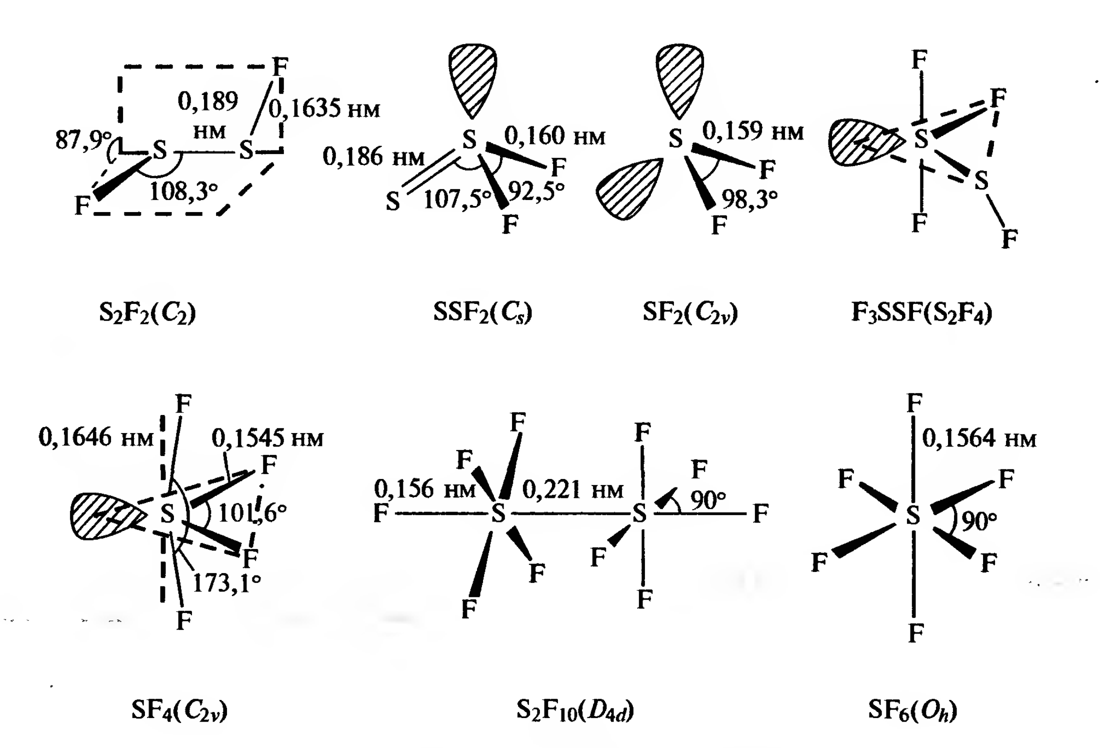


Рис. 15.20. Молекулярные структуры фторидов серы

ратурах; эти изменения обусловлены стереохимической подвижностью (нежесткостью) молекул, допускающей внутримолекулярный обмен аксиальных и экваториальных атомов F.

Строение SF_4 можно объяснить на основе простых теорий химической связи; атом S окружен десятью валентными электронами, и метод валентных связей, как и модель отталкивания электронных пар валентной оболочки, предсказывает наблюдаемую структуру. Однако довольно высокая энергия 3*d*-орбиталей атома серы делает маловероятным их полное участие в связывании по типу гибридизации $sp^3d_{z^2}$; действительно, расчеты [121] показывают, что участие *d*-орбиталей в образовании связей составляет 12%, а не 50%, как это следует из схемы $sp_xp_y+p_zd_{z^2}$. Поэтому конфигурация с переносом заряда или связывание типа $sp_xp_y+p_z$ представляются более приемлемыми; p_z-орбиталь атома S участвует в трехцентровой четырехэлектронной связи с двумя аксиальными атомами F (ср. с XeF_2, с. 241).

Правильная октаэдрическая структура SF_6 и родственная структура S_2F_{10} (рис. 15.20) не требуют комментариев; следует только отметить заторможенное (шахматное) расположение двух наборов F_{eq} в S_2F_{10} (D_{4d}) и необычно большое межатомное расстояние S–S. Обе эти особенности, вероятно, отражают межатомное отталкивание между атомами F. Соединение SF_6 также интересно тем, что подтверждает возможность для серы быть шестивалентной. Высокая устойчивость этого соединения (см. ниже) представляет собой резкий контраст с тем обстоятельством, что соединения SH_4 и SH_6 не существуют, несмотря на сходство прочности связей S–F и S–H. Существование SF_6, вероятно, обусловлено а) высокой электроотрицательностью фтора (т. 1, с. 34), которая облегчает образование как полярных, так и трехцентровых четырехэлектронных связей (см. выше о SF_4) и б) более низкой энергией связи в молекуле F_2 по сравнению с H_2 (для SH_4 и SH_6 благоприятно разложение до H_2S и nH_2) [122]. С точки зрения описания связывания с участием 3*d*-орбиталей атома серы положительный заряд центрального атома стягивает *d*-орбитали, делая их в энергетическом и пространственном отношении более подходящими для перекрывания с орбиталями атомов фтора.

Некоторые физические свойства наиболее устойчивых фторидов серы приведены в табл. 15.13.

Все они при комнатной температуре представляют собой бесцветные газы или летучие жидкости. SF_6 возгоняется при –63,8 °С (1 атм) и может быть расплавлен только при повышенном давлении (–50,8 °С). Это соединение примечательно своей высокой термической и химической устойчивостью (см. ниже), а также наибольшей плотностью среди всех газообразных веществ, которые кипят ниже комнатной температуры (в 5,107 раз тяжелее воздуха).

Получение и химические свойства. Дифторид дисеры S_2F_2 можно получить мягким фторированием серы с помощью AgF в сухой установке при 125 °С. Лучше всего с ним обращаться как с газом при пониженном давлении; в присутствии фторидов щелочных металлов он легко изомеризуется в тионилфторид SSF_2. Соединение SSF_2 можно получить как изомеризацией S_2F_2, так и прямым фторированием S_2Cl_2 с помощью KF в SO_2:

$$2KSO_2F + S_2Cl_2 \longrightarrow SSF_2 + 2KCl + 2SO_2$$

SSF_2 можно нагревать до 250 °С, однако фактически он термодинамически неустойчив по отношению к диспропорционированию и в присутствии кислотных катализаторов (BF_3 или HF) немедленно превращается в серу и SF_4:

$$2SSF_2 \longrightarrow {}^3/_8S_8 + SF_4$$

Как S_2F_2, так и SSF_2 быстро гидролизуются чистой водой, превращаясь в S_8, HF и смесь политионовых кислот $H_2S_nO_6$ ($n=4$–6), например:

$$5S_2F_2 + 6H_2O \longrightarrow {}^3/_4S_8 + 10HF + H_2S_4O_6$$

Щелочной гидролиз дает преимущественно тиосульфат. Соединение SSF_2 при поджигании вспыхивает и горит светло-голубым пламенем, превращаясь в SO_2, SOF_2 и SO_2F_2.

Дифторид серы SF_2, несмотря на стехиометрическое сходство с устойчивыми соединениями H_2S и SCl_2 (с. 43), неожиданно оказался короткоживущим соединением. Его получают фторированием газообразного SCl_2 с помощью активированного KF (из KSO_2F) или HgF_2 при 150 °С, после чего

Таблица 15.13. Физические свойства некоторых фторидов серы

	FSSF	S=SF_2	SF_4	SF_6	S_2F_{10}
Т. пл., °С	−133	−164,6	−121	−50,54	−52,7
Т. кип., °С	+15	−10,6	−38	−63,8 (возг.)	+30
Плотность (*t*, °С), г · см$^{-3}$			1,919 (−73 °С)	1,88 (−50 °С)	2,08 (0 °С)

ведут последовательную очистку от других фторидов серы (FSSF, SSF_2 и SF_4), которые образуются в качестве основных продуктов реакции. Образуются также хлорофториды ClSSF и $ClSSF_3$. С SF_2 можно иметь дело только как с разбавленным газом строго в отсутствие влаги или при очень низких температурах в матрице из твердого аргона; дифторид серы быстро димеризуется, превращаясь в F_3SSF.

Тетрафторид серы SF_4, хотя и представляет собой чрезвычайно активный (и ценный) селективный фторирующий агент, намного устойчивее, чем низшие фториды. Он образуется наряду с SF_6 при реакции охлажденной пленки серы с фтором, но лучше получать его фторированием SCl_2 действием NaF в теплом растворе в ацетонитриле:

$$3SCl_2 + 4NaF \xrightarrow[75\,°C]{MeCN} S_2Cl_2 + SF_4 + 4NaCl$$

SF_4 обладает необычным свойством: он может быть и донором, и акцептором электронной пары (амфотерен с точки зрения льюисовской теории кислот и оснований). Так, пиридин образует с ним устойчивый аддукт состава 1 : 1 $C_5H_5NSF_4$, который, вероятно, имеет псевдооктаэдрическую (квадратно-пирамидальную) геометрию. Аналогичным образом при реакции SF_4 с CsF (при 125 °C) и Me_4NF (при −20 °C) образуются $CsSF_5$ и $[NMe_4]^+[SF_5]^-$ (рис. 15.21,*а*).

С другой стороны, SF_4 ведет себя как донор, образуя аддукты состава 1 : 1 со многими льюисовскими кислотами, причем их устойчивость уменьшается в ряду $SbF_5 > AsF_5 > IrF_5 > BF_3 > PF_5 > AsF_3$. С учетом обсуждения аналогичной проблемы в дополнении 6.10, вероятно, что SF_4 действует как донор не пары электронов, принадлежащих атому S, а пары электронов фторид-иона. Действительно, ИК спектры указывают на то, что $SF_4 \cdot BF_3$ — это преимущественно $[SF_3]^+[BF_4]^-$.

SF_4 быстро разлагается в присутствии влаги, немедленно гидролизуясь до HF и SO_2. Несмотря на это его широко используют в качестве сильного и высокоселективного фторирующего агента как в неорганическом, так и в органическом синтезе. В частности, он применяется для превращения карбонильной группы >C=O кетонов и альдегидов в группу $>CF_2$, а карбоксильной группы –COOH в $–CF_3$. Аналогичным образом группы ≡P=O легко превращаются в $≡PF_2$, а группы >P(O)OH — в $>PF_3$. Соединение SF_4 также участвует в многочисленных реакциях окислительного присоединения с образованием производных серы(VI). Простейшие из них — прямое окисление SF_4 фтором или ClF (при 380 °C) с получением SF_6 и $SClF_5$ соответственно. Аналогичные реакции с N_2F_4(*hν*) и F_5SOOSF_5 дают SF_5NF_2 и *цис*-$SF_4(OSF_5)_2$; а F_5SOF (с. 43) дает F_5SOSF_5. Однако прямое окисление SF_4 с помощью O_2 без присутствия катализатора (NO_2) протекает очень медленно; продукт реакции — SOF_4, который имеет структуру тригональной бипирамиды подобно самому SF_4, но экваториальная неподеленная пара замещена кислородным атомом (рис. 15.21,*б*). Такая же структура найдена и у полученного позже метиленового производного $H_2C{=}SF_4$ (рис. 15.2,*в*) [125]. Последнее получают обработкой $SF_5–CH_2Br$ *н*-бутиллитием $LiBu^n$ при −110 °C, оно более устойчиво, чем изоэлектронные илиды фосфора и серы или металлокарбеновые комплексы (стабильно в газовой фазе до 650 °C при пониженном давлении).

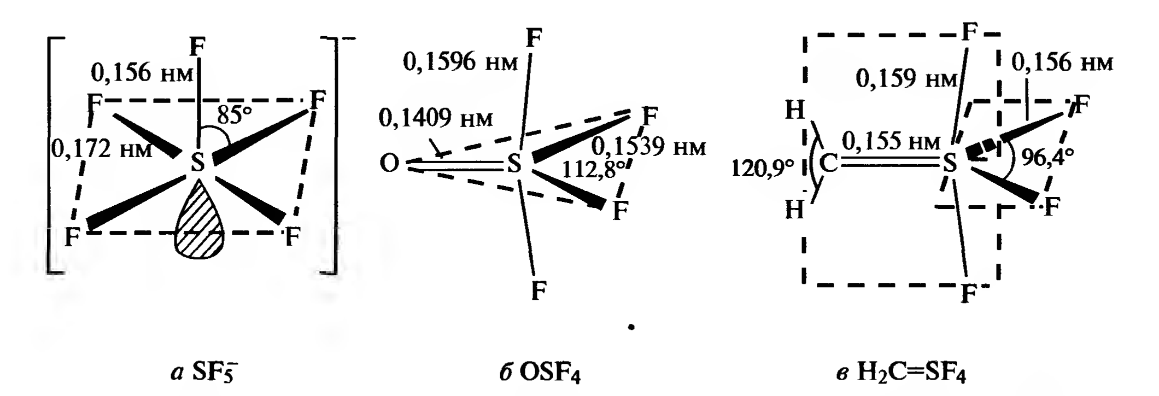


Рис. 15.21. Сравнение структур трех частиц, в которых сера имеет 12 валентных электронов: *а* — ион SF_5^- в $RbSF_5$ по данным рентгеноструктурного анализа [123]; *б* — SOF_4 по данным газовой электронографии [124] (отметим увеличение угла $F_{eq}–S–F_{eq}$ по сравнению с SF_4 (рис. 15.20) и уменьшение расстояния $S–F_{ax}$; угол $F_{ax}–S–F_{ax}$ равен 164,6°); *в* — H_2CSF_4 по данным рентгенографии кристаллов при −160 °C [125]. Угол $F_{eq}–S–F_{eq}$ заметно меньше, чем в SF_4, как и угол $F_{ax}–S–F_{ax}$ (170,4°); метиленовая группа копланарна с аксиальной группой SF_2, как и следовало ожидать в случае $p_\pi–d_\pi$-перекрывания C=S, и, в отличие от SF_4, молекула не является стереохимически подвижной

Некоторые другие реакции SF_4 таковы:

$$Cl_2 + CsF + SF_4 \xrightarrow{110\,^\circ C} SClF_5 + CsCl$$

$$I_2O_5 + 5SF_4 \longrightarrow 2IF_5 + 5OSF_2$$

$$4BCl_3 + 3SF_4 \longrightarrow 4BF_3 + 3SCl_2 + 3Cl_2$$

$$RCN + SF_4 \longrightarrow RCF_2N{=}SF_2$$

$$NaOCN + SF_4 \longrightarrow CF_3N{=}SF_2 + ...$$

$$CF_3CF{=}CF_2 + SF_4 \xrightarrow{CsF,\,150\,^\circ C} (CF_3)_2CFSF_3$$

(т. кип. 46 °C)

$$2CF_3CF{=}CF_2 + SF_4 \xrightarrow{CsF,\,150\,^\circ C} \{(CF_3)_2CF\}_2SF_2$$

(т. кип. ~111 °C)

Декафторид дисеры S_2F_{10} получается как побочный продукт прямого фторирования серы до SF_6, однако его очень трудно выделить, поэтому более удобный метод получения — фотолитическое восстановление $SClF_5$ (получение описано выше):

$$2SClF_5 + H_2 \xrightarrow{h\nu} S_2F_{10} + 2HCl$$

Это соединение по реакционной способности занимает среднее положение между SF_4 и очень инертным SF_6. В отличие от SF_4 оно не гидролизуется водой и даже разбавленными растворами кислот и щелочей и в отличие от SF_6 исключительно токсично. Оно легко диспропорционирует при 150 °C, вероятно, по свободнорадикальному механизму, включающему $SF_5\bullet$ (следует отметить длинную, слабую связь S–S, рис. 15.20):

$$S_2F_{10} \xrightarrow{150\,^\circ C} SF_4 + SF_6$$

Аналогичным образом декафторид дисеры легко реагирует с Cl_2 и Br_2, образуя $SClF_5$ и $SBrF_5$. Он окисляет KI (и I_3^-) в среде ацетона, образуя иод (SF_4 превращает ацетон в Me_2CF_2). S_2F_{10} реагирует с SO_2 и NH_3, при этом образуются F_5SSO_2F и $N{\equiv}SF_3$ соответственно.

Гексафторид серы уникален по своей устойчивости и химической инертности: это бесцветный, без запаха и вкуса, нереакционноспособный, негорючий, нетоксичный, нерастворимый газ; его получают сжиганием серы в атмосфере фтора. Из-за исключительной устойчивости и отличных диэлектрических свойств SF_6 широко используется в качестве газообразного изолятора для высоковольтных генераторов и переключателей: при давлении 2–3 бар он выдерживает напряжение 1,0–1,4 МВ между электродами, находящимися на расстоянии 50 мм, без пробоя, а при давлении 10 бар его используют в подземных системах электропередачи высокой мощности при 400 В и выше. Однако существуют некоторые экологические возражения против его использования в качестве жидкости для наполнения электротрансформаторов и в роли инертного газового защитного слоя при литье металлического магния, поскольку даже небольшое количество SF_6 может внести вклад в атмосферный парниковый эффект (его действие в 6800 раз сильнее, чем у CO_2).

SF_6 можно нагревать до 500 °C без разложения, он не реагирует с большинством металлов, P, As и т.п. даже при нагревании. Он также не реагирует с перегретым водяным паром высокого давления, что, возможно, обусловлено кинетическими факторами, поскольку газофазная реакция $SF_6 + 3H_2O \rightarrow SO_3 + 6HF$ экзотермическая, а ΔG реакции существенно отрицательная. С другой стороны, его реакция с H_2S сопровождается выделением серы и HF. Горячий HCl и расплавленный KOH при 500 °C не действуют на SF_6. Кипящий Na реагирует с SF_6 с образованием Na_2S и NaF; фактически эту реакцию можно провести быстро даже при комнатной температуре или ниже в присутствии бифенила, растворенного в моноглиме (1,2-диметоксиэтане). Он также восстанавливается под действием раствора натрия в жидком аммиаке и (значительно медленнее) раствора $LiAlH_4$ в Et_2O. Реагируя с SF_6, Al_2Cl_6 при 200 °C дает AlF_3, Cl_2 и хлориды серы. Недавние исследования [126] показали, что при более высоких температурах и давлениях SF_6 становится более реакционноспособным; например, PF_3 количественно окисляется им до PF_5 при 500 °C и 300 бар и до смеси PF_5 и PSF_3 при ~380 °C и 1800–3600 бар.

Производные SF_6 значительно более реакционноспособны: S_2F_{10} и $SClF_5$ уже были рассмотрены. Применяемые в синтезе реакции последнего соединения таковы:

$$RC{\equiv}N \xrightarrow{h\nu} RCCl{=}NSF_5$$

$$HC{\equiv}CH \longrightarrow HCCl{=}CHSF_5$$

$$RCH{=}CH_2 \longrightarrow RCHClCH_2SF_5$$

$$CH_2{=}C{=}O \xrightarrow{SClF_5} SF_5CH_2COCl \xrightarrow{H_2O,\ Ag^+} SF_5CH_2CO_2Ag \xrightarrow[-CO_2]{Br_2} SF_5CH_2Br$$

$$SF_5CH_2Br \xrightarrow{Zn,\ HCl} SF_5Me$$

$$SF_5CH_2Br \xrightarrow{LiBu^n(-LiF)} SF_4{=}CH_2$$

(с. 41)

$$SClF_5 + O_2 \xrightarrow{h\nu} F_5SOSF_5 + F_5SOOSF_5$$

$SClF_5$ легко реагирует с другими нуклеофилами, например с OH^-, но инертен по отношению к кислотам. Известны также SF_5OH и SF_5OOH.

Очень реакционноспособный SF_5OF, вещество желтого цвета, один из немногих известных гипофторитов, может быть получен каталитической реакцией

$$SOF_2 + 2F_2 \xrightarrow{CsF,\ 25\,°C} SF_5OF$$

В отсутствие CsF получается SOF_4 (с. 41), он может затем в присутствии CsF изомеризоваться с образованием второго гипофторита SF_3OF. Производные $-SF_5$ — это обычно летучие, реакционноспособные жидкости или газы, например:

Соединение	F_5SCl	F_5SBr	$(F_5S)_2O$	$(F_5SO)_2$
Т. пл., °C	−64	−79	−118	−95,4
Т. кип., °C	−21	+3,1	+31	+49,4

Соединение	F_5SNF_2 [а)]	$(F_5S)_2$	F_5SOF
Т. пл., °C	–	−52,7	−86
Т. кип., °C	−18	+30,0	−35,1

а) Об F_5SNClF, F_5SNHF и $F_4S{=}NF$ см. в [127] и $F_5SN{=}SClF$ — в [128].

Одно из этих соединений, $(F_5SO-)_2$, оказалось неожиданным побочным продуктом при синтезе SF_6 и S_2F_{10} из-за случайной примеси следов молекулярного кислорода в газообразном фторе, использованном для фторирования серы. Было выделено небольшое количество вещества, кипящего несколько выше, чем S_2F_{10}, и с молекулярной массой больше на 32 единицы. (Как бы вы могли доказать, что это не S_3F_{10} и что структура отвечает именно формуле F_5SOOSF_5, а не одному из восьми возможных изомеров состава $F_4S(OF)-SF_4(OF)$ или $F_4S(OF)-OSF_5$ [129]?)

Были получены и другие многочисленные оксофториды серы, но их химические свойства, несмотря на опасность, связанную с их склонностью взрываться, не демонстрируют ничего принципиально нового. Некоторые примеры соединений таковы:

Тионилфториды: OSF_2, $OSFCl$, $OSFBr$, $OSF(OM)$
Сульфурилфториды: O_2SF_2, FSO_2-O-SO_2F, $FSO_2-O-SO_2-O-SO_2F$, $FSO_2-OO-SO_2F$, $FSO_2-OO-SF_5$.
Другие пероксосоединения [130]: $SF_5OOC(O)F$, $SF_5OSF_4OOSF_5$, $SF_5OSF_4OOSF_4OSF_5$, $CF_3OSF_4OOSF_5$, $CF_3OSF_4OOSF_4OCF_3$, $(CF_3SO_2)_2O_2$, $HOSO_2OOCF_3$, $CF_3OOSO_2OCF_3$.
Фторсульфоновая кислота [131]: $FSO_2(OH)$, FSO_3^-.

Среди этих соединений наиболее широко изучена фторсульфоновая кислота, получаемая прямой реакцией между SO_3 и HF. Значение фторсульфоновой кислоты обусловлено использованием ее в качестве сольвосистемы и тем фактом, что ее смеси с SbF_5 и SO_3 относятся к самым сильным из известных кислот (сверхкислоты, т. 1, с. 531). Безводная HSO_3F — это бесцветная, плотная, подвижная жидкость, которая дымит во влажном воздухе: т. пл. −89,0 °C, т. кип. 162,7 °C; $d_{25} = 1{,}726$ г · см$^{-3}$, $\eta_{25} = 1{,}56$ сП, $\kappa_{25} = 1{,}085 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$).

Следует также обратить внимание на растущее число перфторуглеродсерных производных, которые содержат одинарные, двойные и даже тройные связи C–S, например:

Одинарные: $(F_5S)_2CF_2$ [132], $F_4\overline{SCF_2SF_4C}F_2$ [132], $[(F_5S)C(CF_3)_2]^-$ [133], $[(F_5S)_2C(CF_3)]^-$ [133], $[F_3\underline{SCF_2S(F_3)F}]$ [134]; см. также сноску на с. 44
Двойные: $(F_5S)(F_3C)C{=}SF_2$ [135], $(F_3C)_2C{=}SF_2$ [135]
Тройные: $(F_3C)C{\equiv}SF_3$ [136–138], $(F_5S)C{\equiv}SF_3$ [139]

Примечательны также фториды-цианиды серы, такие как $SCNF_3$ [140], $S(CN)_2F_2$ [140] и $SCNF_5$ [141, 142], и фторид-цианид сульфинила (тионила) $S(O)CNF$ [140].

Хлориды, бромиды и иодиды серы

Сера легко хлорируется путем прямой реакции с хлором, но простота получаемых продуктов обманчива, поскольку механизмы протекающих процессов сложны. Эта реакция впервые была изучена К. Шееле в 1774 г. и широко изучалась позднее, поскольку имеет экономическое значение (см. ниже) и представляет интерес с физико-химической точки зрения. После прямого хлорирования расплавленной серы ведут фракционную перегонку, которая дает дихлорид дисеры (S_2Cl_2) — ядовитую, золотисто-желтую жидкость с отвратительным запахом (т. пл. −76 °C, т. кип. 138 °C, $d_{20} = 1{,}677$ г · см$^{-3}$). Молекула имеет ожидаемую структуру симметрии C_2 (аналогично S_2F_2, H_2O_2 и т.п.) с длинами связей S–S 0,195 нм, S–Cl 0,206 нм, углом Cl–S–S 107,7° и диэдральным углом 85,2° [143]. Дальнейшее хлорирование S_2Cl_2 (желательно в присутствии следовых количеств такого катализатора, как $FeCl_3$) дает летучий, вишнево-красный жидкий дихлорид серы SCl_2: т. пл. −122 °C, т. кип. 59 °C, $d_{20} = 1{,}621$ г · см$^{-3}$. SCl_2 похож на S_2Cl_2 по своему запаху и токсичности, но

в чистом виде значительно менее устойчив, что обусловлено его разложением в соответствии с равновесием: $2SCl_2 \rightleftharpoons S_2Cl_2 + Cl_2$. Однако его можно стабилизировать добавлением не меньше 0,01% PCl_5 и можно подвергать очистке перегонкой под атмосферным давлением в присутствии 0,1% PCl_5 [144]. Молекула дихлорида серы нелинейна (C_{2v}), как и следовало ожидать, с длиной связи S–Cl 0,201 нм и углом Cl–S–Cl 103°.

Как S_2Cl_2, так и SCl_2 легко реагируют с водой с образованием ряда продуктов, таких как H_2S, SO_2, H_2SO_3, H_2SO_4 и политионовых кислот $H_2S_xO_6$. Окисление SCl_2 дает тионилхлорид $OSCl_2$ и сульфурилхлорид O_2SCl_2 (см. разд. 15.2.4). Реакция с фтором приводит к SF_4 и SF_6 (с. 41), в то время как фторирование с помощью NaF сопровождается частичным диспропорционированием:

$$3SCl_2 + 4NaF \longrightarrow SF_4 + S_2Cl_2 + 4NaCl$$

Как было сказано на с. 40, фторирование S_2Cl_2 с помощью KF в среде SO_2 идет параллельно с конкурирующим процессом изомеризации до SSF_2. Как S_2Cl_2, так и SCl_2 реагируют с атомарным азотом (т. 1, с. 388) с образованием на первой стадии NSCl, а последний затем сам реагирует с S_2Cl_2 и дает ионное гетероциклическое соединение состава $S_3N_2Cl^+Cl^-$ (с. 87). С другой стороны, взаимодействие S_2Cl_2 с NH_4Cl при 160 °С (или с NH_3 и Cl_2 в кипящем CCl_4) дает кластерное соединение S_4N_4 (с. 73). Обработка S_2Cl_2 с помощью $Hg(SCN)_2$ ведет к образованию бесцветных кристаллов состава $S_4(CN)_4$ (т. пл. −2 °С), которые включают неразветвленные цепочечные молекулы NCSSSSCN с практически линейными группами NCS (177,5°; 178,4°) и углами C–S–S 98,6° и S–S–S 106,5°; межатомные расстояния попадают в ожидаемые диапазоны, а именно: N≡C 0,1134, C–S 0,1696, внешние S–S 0,2068 и внутренняя S–S 0,2017 нм [145]. SCl_2 выступает в роли лиганда по отношению к Pd и Pt в желтом четырехкоординационном комплексе *транс*-$[PdCl_2(SCl_2)_2]$ и в красном шестикоординационном комплексе состава *транс*-$[PtCl_4(SCl_2)_2]$ [146]. Они получаются, когда металлические Pd или Pt нагревают в кварцевой ампуле с серой (S) и хлором (Cl_2) при 200 °С в течение 4 суток, а при нагревании они разлагаются до SCl_2 и $PdCl_2$ или $PtCl_4$ соответственно.

Оба соединения (S_2Cl_2 и SCl_2) относятся к важным продуктам химической промышленности. Главная область применения S_2Cl_2 — парофазная вулканизация некоторых видов резины; в качестве хлорирующего агента это соединение используется при получении моно- и дихлоргидринов, а также для вскрытия некоторых минералов в гидрометаллургии. Некоторое представление о масштабе производства S_2Cl_2 можно получить, если учесть, что его перевозят в 50-тонных цистернах; меньшие количества транспортируют в жидком виде в барабанах емкостью 300 или 60 кг. Менее устойчивый гомолог SCl_2 примечателен легкостью присоединения по двойным связям в олефинах: так, тиохлорирование этена дает известное отравляющее вещество кожно-нарывного действия «горчичный газ»:

$$SCl_2 + 2CH_2{=}CH_2 \longrightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2$$

Соединения SCl_2 и S_2Cl_2 можно рассматривать как первые два члена обширного ряда дихлорсульфанов, имеющих состав S_nCl_2. Более низкая электроотрицательность хлора (по сравнению с фтором) и более низкая энергия связи S–Cl (по сравнению с S–F) позволяют проявиться в полную силу естественной способности серы к катенации; можно получить ряд дихлорсульфанов, в которых связи S–S в цепочках (или кольцах) можно разрушить, а получающиеся олигомеры $-S_n-$ стабилизировать путем образования связей S–Cl на концах цепей. Первые восемь членов этого ряда с $n = 1–8$ выделены в чистом виде, а в виде смесей известны соединения вплоть до $S_{100}Cl_2$ [1].

Отдельные соединения были получены группой Ф. Фехера с использованием полисульфанов в качестве исходных веществ (с. 38) [147]:

$$H_2S_x + 2S_2Cl_2 \longrightarrow 2HCl + S_{4+x}Cl_2$$

$$H_2S_x + 2SCl_2 \xrightarrow{-80\,°C} 2HCl + S_{2+x}Cl_2$$

Дихлорсульфаны представляют собой вязкие жидкости желтого или оранжево-желтого цвета с резким запахом. Они термически и гидролитически неустойчивы. S_3Cl_2 кипит при 31 °С (10^{-4} мм рт. ст.) и имеет плотность 1,744 г·см$^{-3}$ при 20 °С. Плотность высших гомологов еще больше.

[1] Известны также несколько родственных рядов соединений, в которых атом Cl замещен псевдогалогеном, таким как $-CF_3$ или $-C_2F_5$, например: $S_n(CF_3)_2$ ($n = 1–4$), $CF_3S_nC_2F_5$ ($n = 2–4$), и $S_n(C_2F_5)_2$ ($n = 2–4$). Они могут быть получены по реакции CF_3I и паров S в тлеющем разряде с последующим фракционированием и выделением методом газо-жидкостной хроматографии; другие способы получения включают реакцию CS_2 с IF_5 при 60–200 °С, реакцию CF_3I с серой при 310 °С и фторирование $SCCl_2$ или родственных соединений с помощью NaF или KF при 150–250 °С. См., например, [T. Yasumura, R.J. Lagow, *Inorg. Chem*, **17**, 3108–3110 (1978)].

n в S_nCl_2	1	2	3	4
Плотность (20 °C), г·см$^{-3}$	1,621	1,677	1,744	1,777
n в S_nCl_2	5	6	7	8
Плотность (20 °C), г·см$^{-3}$	1,802	1,822	1,84	1,85

Высшие хлориды серы (в отличие от высших фторидов) очень неустойчивы и плохо изучены. Неизвестно, существуют ли молекулярные хлорсодержащие аналоги SF_4, S_2F_{10} и SF_6, хотя получено соединение состава $SClF_5$ (с. 42). Хлорирование SCl_2 жидким Cl_2 при –78 °C дает порошкообразный беловатый твердый продукт, который начинает разлагаться при нагревании выше –30 °C. Анализ соединения дает состав SCl_4; обычно его представляют как $SCl_3^+Cl^-$, но надежных результатов по изучению его структуры слишком мало. В соответствии с этой ионной формулой реакции SCl_4 с льюисовскими кислотами приводят к образованию устойчивых аддуктов; например, с $AlCl_3$ получается белый твердый $SCl_4 \cdot AlCl_3$, который, как показано методами колебательной спектроскопии в твердом состоянии и в расплаве (125 °C), представляет собой $[SCl_3]^+[AlCl_4]^-$ [148]. Известно также соединение $[SCl_3]^+[ICl_4]^-$ (с. 47) [149]. Как и следовало ожидать для частицы, изоэлектронной с PCl_3, катион имеет пирамидальное строение, геометрические параметры таковы: S–Cl (среднее) 0,1985 нм, угол Cl–S–Cl 101,3° (ср. PCl_3: P–Cl 0,2043 нм, угол Cl–P–Cl 100,1°). Методами спектроскопии и рентгеноструктурного анализа были изучены также соединения катиона $[SCl_3]^+$ с анионами $[SbCl_6]^-$, $[UCl_6]^-$ и $[AsF_6]^-$ [150].

Бромиды серы изучены еще хуже и надежных данных о них немного. Вероятно, SBr_2 при комнатной температуре не существует, но был обнаружен как продукт, изолированный в матрице, когда через смесь $S_2Cl_2/SCl_2 : Br_2 : Ar$ в соотношении 1 : 1 : 150 пропускали микроволновой разряд мощностью 80 Вт, а продукт конденсировали на окне из CsI при 9 K [151]. Дибромсульфаны S_nBr_2 ($n = 2$–8) образуются при действии безводного HBr на соответствующие хлориды [147]. Наиболее изученное соединение (которое также можно получить прямым синтезом из простых веществ при 100 °C) — это гранатово-красная маслянистая жидкость состава S_2Br_2, изоструктурная с S_2Cl_2 (S–S 0,198 нм, S–Br 0,224 нм, угол Br–S–S 105°, диэдральный угол 84 ± 11°). Это вещество имеет следующие характеристики: т. пл. –46 °C, т. кип. 54 °C (при 0,18 мм рт. ст.) d (20 °C) = 2,629 г·см$^{-3}$; даже при комнатной температуре S_2Br_2 склонен диссоциировать на бром и серу. Интересно, что плотность высших гомологов постепенно снижается с ростом n (в отличие от S_nCl_2). При реакции стехиометрических количеств S, Br_2 и AsF_5 в среде жидкого SO_2 образуется необычное ионное соединение $[BrSSSBr_2]^+[AsF_6]^-$.

n в S_nBr_2	2	3	4	5	6	7	8
Плотность (20 °C), г·см$^{-3}$	2,629	2,52	2,47	2,41	2,36	2,33	2,30

Иодиды серы — тема, представляющая значительный интерес, хотя соединения, содержащие связи S–I, до последнего времени были фактически неизвестны. Неудача попыток получить иодиды серы прямым синтезом из серы и иода, вероятно, отражает сравнительную слабость связи S–I: экспериментальное значение этой величины не определялось, но экстраполяция на основании типичных величин энергий для других связей S–X дает значение около 170 кДж·моль$^{-1}$.

Связь	S–F	S–Cl	S–Br	S–I	S–S	I–I
Энергия связи, кДж·моль$^{-1}$	327	271	218	(~170)	225	150

Эти данные показывают, что образование SI_2 из $^1/_8S_8$ и I_2 и образование S_2I_2 из $^1/_4S_8$ и I_2 — реакции эндотермические (~35 кДж·моль$^{-1}$), так что синтезировать эти соединения можно только кинетически контролируемыми путями, чтобы предотвратить разложение на исходные простые вещества.

Чистый S_2I_2 был впервые выделен (как темное красно-коричневое твердое вещество) в ходе реакции S_2Cl_2 со смесью HI и N_2 в фреоне в качестве растворителя при –78 °C в присутствии каталитического количества I_2 [152]. Твердое вещество более темного коричневого цвета OSI_2 точно так же образовалось из $OSCl_2$. Оба иодида (S_2I_2 и SI_2O) термически неустойчивы и быстро разлагаются при температуре выше –30 °C до S, I_2 (и SO_2 в случае OSI_2) [152]. По данным колебательной спектроскопии, молекула S_2I_2 имеет симметрию C_2 (как и S_2F_2, с. 39) [153].

Первые рентгеноструктурные данные для частиц со связью S–I были получены для удивительного и неожиданного катиона $[S_7I]^+$, который найден в темно-оранжевом соединении $[S_7I]^+[SbF_6]^-$, образующемся при взаимодействии иода и серы в среде SbF_5 [154] [1].

[1] Этот катион также является одним из продуктов, образующихся при реакции избытка серы с $[I_3]^+[AsF_6]^-$, или $[I_3]^+[As_2F_{11}]^-$, или со смесью AsF_5 и I_2 либо при иодировании $[S_{16}]^{2+}[SbF_6]_2^-$ избытком иода.

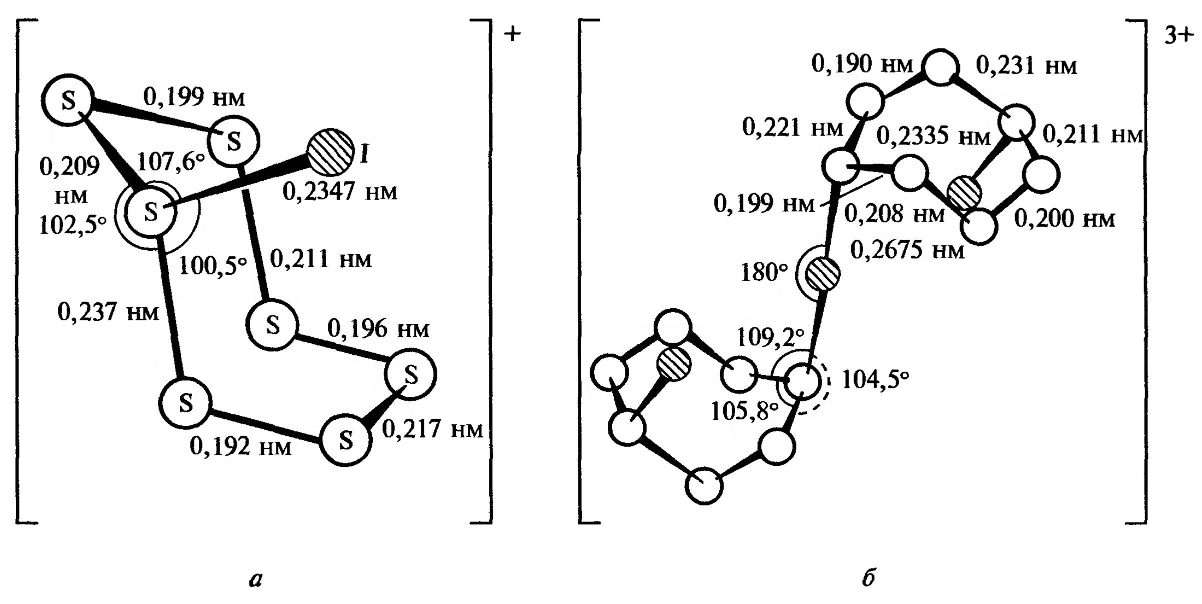


Рис. 15.22. Строение катиона иодо-*цикло*-гептасеры в $[S_7I]^+[SbF_6]^-$ (*а*); углы S–S–S в цикле S_7 в интервале 102,5–108,4° (среднее 105,6°) [154]. Строение центросимметричного катиона $[(S_7I)_2I]^{3+}$ (*б*); геометрические параметры подобны параметрам $[S_7I]^+$ [156]

Строение катиона показано на рис. 15.22,*а*; он содержит цикл из 7 атомов серы с чередующимися по длине связями S–S и «внешний» атом иода; конформация цикла такая же, как в S_7, S_8 и S_8O (с. 49). Тот же катион обнаружен в соединении $[S_7I]_4^+[S_4]^{2+}[AsF_6]_6^-$ [155] и сходный мотив образует фрагмент частицы с мостиковым атомом иода $[(S_7I)_2I]^+$ (рис. 15.22,*б*) [156].

Этот последний катион образуется в ходе реакции S_8 и I_2 со SbF_5 в присутствии AsF_3 в соответствии со стехиометрией:

$$3^1/_2S_8 + 3I_2 + 10SbF_5 \xrightarrow{2AsF_3} 2[S_{14}I_3]^{3+}[SbF_6]^{3-} \cdot 2AsF_3 + (SbF_3)_3SbF_5$$

Обращают на себя внимание очень длинные связи $S–I_\mu$ в линейном мостике S–I–S (0,2675 нм); это можно истолковать как проявление для связи S–I порядка, равного $^1/_2$. Еще более слабая связь S···I присутствует в катионе $[S_2I_4]^{2+}$, который фактически можно рассматривать как катион $[S_2]^{2+}$, координированный «по бокам» двумя молекулами I_2 (рис. 15.23) [157].

Эта удивительная правильная треугольно-призматическая конформация (отличная от конформации изоэлектронной молекулы P_2I_4) характеризуется очень короткой связью S–S (порядок связи $2^1/_3$) и довольно короткими расстояниями I–I (порядок связи $1^1/_3$). Катион образуется в среде жидкой смеси AsF_5 и SO_2 в соответствии с уравнением реакции

$$^1/_4S_8 + 2I_2 + 3AsF_5 \xrightarrow{SO_2} [S_2I_4]^{2+}[AsF_6]_2^- + AsF_3$$

К другим изученным частицам, содержащим связи S–I, относятся псевдо-полигалогенид-анионы $[I(SCN)_2]^-$ и $[I_2(SCN)]^-$ [158] и соли диметилиодосульфония(IV) $[Me_2SI]^+$ с анионами $[AsF_6]^-$ и $[SbCl_6]^-$ (соль последнего термически неустойчива при температуре выше –20 °C) [159].

Мы завершаем этот раздел поучительной историей о грубой ошибке, которая смогла появиться на страницах реферируемого журнала (1975 г.) когда ученые (в данном случае физики) пытались вывести структуру соединения с помощью одного

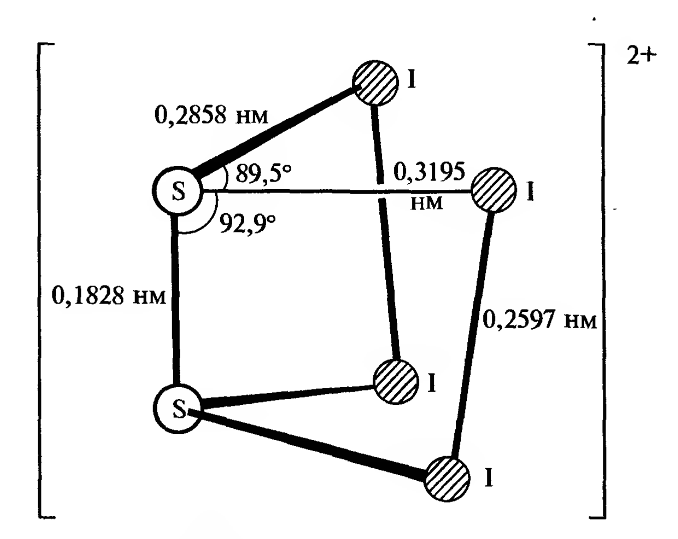


Рис. 15.23. Строение катиона $[S_2I_4]^{2+}$ (симметрия C_2), показаны очень короткое расстояние S–S и довольно короткие расстояния I–I; отметим также расстояния S–I, которые длиннее, чем даже в слабом комплексе с переносом заряда состава $[(H_2N_2CS)_2I]^+$ (0,2629 нм). Расстояние I···I при отсутствии связи равно 0,4267 нм

только спектроскопического метода, даже без анализа вещества, которое подлежит исследованию. Работа [160] преследовала цель установить присутствие новой молекулы Cl_3SI в твердом растворе с ионным комплексом $[SCl_3]^+[ICl_2]^-$, что ведет к общей формуле $S_2Cl_8I_2$. Смешанное соединение впервые было синтезировано М. Джейлардом в 1860 г.: он получил прекрасные прозрачные желто-оранжевые призматические кристаллы путем обработки смеси серы и иода потоком сухого Cl_2. Р. Вебер получил то же вещество в 1866 г. пропусканием Cl_2 в раствор I_2 в CS_2, но он указывал состав соединения S_2Cl_7I, а не полученный Джейлардом SCl_4I ($S_2Cl_8I_2$). Невероятность образования устойчивого соединения, содержащего связь S–I, этим способом вместе с учетом опубликованных спектров комбинационного рассеяния, где имелись полосы поглощения, отвечающие скорее иону $[ICl_4]^-$, а не $[ICl_2]^-$, привели П. Гейтса и Э. Финча к повторному исследованию данного соединения [161]. Обнаружилось, что исследователи XIX века принимали атомную массу серы равной 16, и поэтому реальный состав вещества отвечает формуле SCl_7I. Предыдущая интерпретация спектров [160] оказалась полностью неверной; было показано, что соединение представляет собой $[SCl_3]^+[ICl_4]^-$. Позднее это было подтверждено рентгеноструктурным анализом монокристалла (с. 45) [149]. Короче говоря, соединение не только не содержит новое производное иода Cl_3SI, но даже не содержит связей S–I.

15.2.4. Оксиды-галогениды серы

Сера образует два основных ряда оксидов-галогенидов (оксогалогенидов) — тионилдигалогениды $OS^{IV}X_2$ и сульфурилдигалогениды $O_2S^{VI}X_2$. Кроме того, известны различные другие оксофториды и пероксофториды (с. 43). Тионилфториды и тионилхлориды — бесцветные летучие жидкости (табл. 15.14); $OSBr_2$ значительно менее летуч и имеет оранжевый цвет. Молекулы всех соединений пирамидального строения (точечная группа симметрии C_s для OSX_2), а молекула OSFCl хиральна, хотя и стереохимически лабильна. Геометрические параметры приведены в табл. 15.14: обращает на себя внимание короткое расстояние S–O. Неустойчивое соединение OSI_2 упоминалось на с. 45.

Самое важное среди тионильных соединений — $OSCl_2$; его легко получить хлорированием SO_2 с помощью PCl_5 или в промышленном масштабе путем переноса атома кислорода от SO_3 к SCl_2:

$$SO_2 + PCl_5 \longrightarrow OSCl_2 + OPCl_3$$

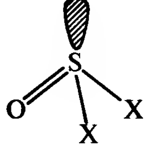
$$SO_3 + SCl_2 \longrightarrow OSCl_2 + SO_2$$

$OSCl_2$ энергично реагирует с водой и в какой-то степени пригоден для осушки или дегидратации легко гидролизуемых неорганических галогенидов:

$$MX_n \cdot mH_2O + mOSCl_2 \longrightarrow MX_n + mSO_2 + 2mHCl$$

Примерами могут служить: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и т.д. Тионилхлорид начинает разлагаться выше температуры кипения (76 °С), превращаясь в S_2Cl_2, SO_2 и Cl_2; поэтому его больше используют в качестве окислителя и хлорирующего реагента в органической химии. Фторирование $OSCl_2$ с помощью смеси SbF_3 и SbF_5 дает OSF_2; при использовании смеси NaF и MeCN получаются OSFCl или OSF_2 в зависимости от условий. Тионилхлорид также находит применение как неводный ионизирующий растворитель (как и SO_2, с. 53) и формально родственен диметилсульфоксиду (ДМСО) Me_2SO (т. пл. 18,6 °С, т. кип. 189 °С, $\eta_{25} = 1{,}996$ сП, $\varepsilon_{25} = 46{,}7$). OSF_2 — удобный низко-

Таблица 15.14. Некоторые свойства тионилдигалогенидов



Свойство	OSF_2	OSFCl	$OSCl_2$	$OSBr_2$
Т. пл., °С	−110	−120	−101	−50
Т. кип., °С	−44	12	76	140
d (O–S), нм	0,1412	—	0,145	0,145 (принятое значение)
d (S–X), нм	0,1585	—	0,207	0,227
Угол O–S–X	106,8°	—	106°	108°
Угол X–S–X	92,8°	—	114°(?)	96°

температурный фторирующий реагент в органической химии: он превращает активные группы C–H и P–H в C–F и P–F и замещает N–H на N–S(O)F [162].

Сульфурилгалогениды подобно тионилгалогенидам — реакционноспособные бесцветные летучие жидкости или газы (табл.15.15). Наиболее важное соединение среди них — сульфурилхлорид O_2SCl_2, который получают в промышленном масштабе прямым хлорированием SO_2 в присутствии таких катализаторов, как активированный уголь (т. 1, с. 260) или $FeCl_3$. Он устойчив до 300 °C, но выше этой температуры начинает диссоциировать на SO_2 и Cl_2, поэтому он служит удобным реагентом для введения Cl или O_2SCl в органические соединения. O_2SCl_2 можно рассматривать как дихлорангидрид серной кислоты, соответственно его медленный гидролиз (или аммонолиз) дает $O_2S(OH)_2$ или $O_2S(NH_2)_2$. Фторирование дает O_2SF_2 (который также получают из SO_2 и F_2), а реакции обмена O_2SF_2 с O_2SCl_2 и O_2SBr_2 ведут к соответствующим производным типа O_2SFX.

Молекулы всех этих соединений имеют форму искаженного тетраэдра; у молекулы O_2SX_2 симметрия C_{2v}, у остальных — C_s. Геометрические параметры приведены в табл. 15.15: следует отметить заметно более короткие расстояния S–O и S–F в O_2SF_2. Действительно, прочность связи в этой молекуле проявляется в том, что O_2SF_2 можно получить реакцией SF_6, обычно соединения весьма инертного (с. 42), с акцептором фтора SO_3:

$$SF_6 + 2SO_3 \longrightarrow 3O_2SF_2;$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -202 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

При нагревании смеси этих двух соединений до 250 °C в течение 24 часов степень конверсии достигает 20%.

Таблица 15.15. Некоторые свойства сульфурилдигалогенидов

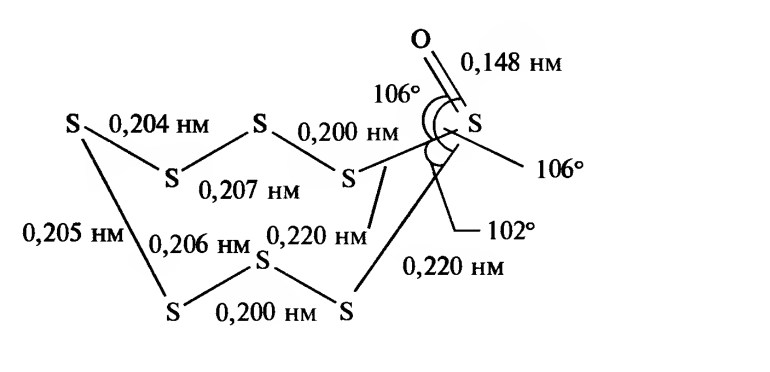
Свойство	O_2SF_2	O_2SFCl	O_2SCl_2	O_2SBr_2
Т. пл., °C	−120	−125	−54	−86
Т. кип., °C	−55	7	69	41
d (O–S), нм	0,1405	–	0,143	—
d (S–X), нм	0,1530	–	0,199	—
Угол O–S–O	124°	–	120°	
Угол X–S–X	96°	–	111°	

15.2.5. Оксиды серы

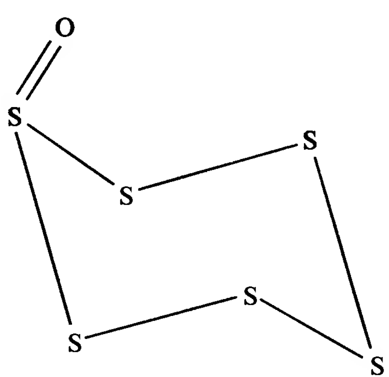
Известно, что существует по крайней мере тринадцать оксидов серы [163], однако это изобилие не должно затмевать того факта, что SO_2 и SO_3 наиболее устойчивы и, несомненно, самые важные в экономическом отношении. Шесть гомоциклических монооксидов полисеры S_nO ($5 < n < 10$) получены путем окисления соответствующих *цикло*-S_n (с. 14) трифторпероксоуксусной кислотой $CF_3C(O)OOH$ при −30 °C. Известны также диоксиды серы S_7O_2 и S_6O_2. Наконец, существуют термически неустойчивые ациклические оксиды S_2O, S_2O_2, SO и короткоживущие частицы состава SOO и SO_4. В более ранних публикациях (до 1950 г.) описаны некоторые другие соединения, но сейчас эти сообщения признаны ошибочными. Например, голубое вещество состава «S_2O_3», полученное из жидкого SO_3 и серы, оказалось смесью солей катионов S_4^{2+} и S_8^{2+} (с. 21) с полисульфатными анионами. Аналогичным образом «монооксид серы», полученный П. Шленком в 1933 г., оказался смесью S_2O и SO_2 (Д. Меши и Р. Мейер, 1956 г.). Прежде чем подробно обсуждать SO_2 и SO_3, коротко рассмотрим хорошо изученные низшие оксиды серы.

Низшие оксиды [163]

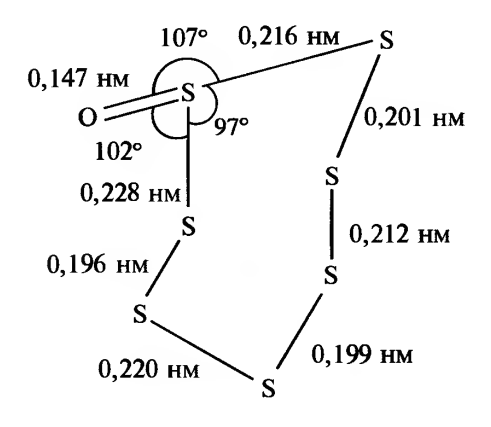
В изящной работе Р. Штойделя и его группы в Берлине показано, что, когда *цикло*-S_{10}, -S_9 и -S_8 растворяют в CS_2 и окисляют свежеприготовленной $CF_3C(O)OOH$ при температуре ниже −10 °C, достигается умеренный выход (10–20%) соответствующих кристаллических монооксидов S_nO. Аналогичное окисление *цикло*-S_7, α- и β-S_6 в CH_2Cl_2 в качестве растворителя дает кристаллические S_7O, S_7O_2, а также α- и β-S_6O. Кристаллы S_6O_2 и S_5O (разлагается выше −50 °C) еще не выделены, но эти соединения получены в растворе тем же способом. S_8O сначала (1972 г.) был получен реакцией $OSCl_2$ и H_2S_7 в CS_2 при −40 °C: это одно из наиболее устойчивых соединений данного ряда, оно плавится (с разложением) при 78 °C. Все эти соединения оранжевые или темно-желтые и разлагаются при нагревании до комнатной температуры или немного выше нее с выделением SO_2 и серы. Строение молекул показано на рис. 15.24. Следует отметить, что S_7O_2 изоэлектронен и изоструктурен с $[S_7I]^+$ (с. 46). Возникает вопрос: нельзя ли получить S_7S как новый изомер *цикло*-S_8?



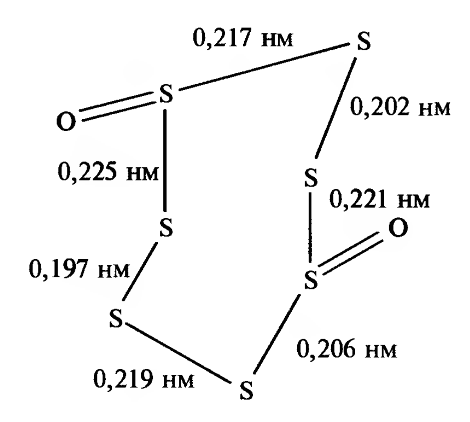
S_8O: оранжево-желтые кристаллы, т. пл. 78 °C (с разложением)



α-S_6O: оранжево-желтые кристаллы, т. пл. 39 °C (с разложением); β-S_6O: темно-оранжевые кристаллы, т. пл. 34 °C (с разложением)



S_7O: оранжевые кристаллы, т. пл. 55 °C (с разложением)



S_7O_2: темно-оранжевые кристаллы, выше комн. темпер. разлагается

Рис. 15.24. Строение молекул S_8O, S_7O, S_7O_2 и S_6O; во всех случаях атом кислорода занимает аксиальное положение. В S_8O расстояния S–S чередуются по длине, причем самое большое рядом с экзоциклическим атомом O; углы S–S–S в интервале 102–108°, а диэдральные углы (с. 11) меняются от 95° до 112° (+ и –). В S_7O также наблюдается чередование расстояний S–S; углы в кольце составляют 97–106°; наименьший угол на атоме серы, связанном с атомом O. Структура S_7O выведена из спектров комбинационного рассеяния, межатомные расстояния d рассчитаны по уравнению $\lg d\,(\text{пм}) = 2{,}881 - 0{,}213 \lg \nu\,(\text{см}^{-1})$. В растворе две модификации α- и β-S_6O имеют одинаковые спектры КР

Оксид S_8O реагирует с $SbCl_5$ в CS_2 в течение 9 суток при –50 °C, образуя с 71%-ным выходом неустойчивый оранжевый аддукт $S_8O \cdot SbCl_5$ [164]; его структура и геометрические параметры приведены на рис. 15.25,*а*. Следует отметить, что частица S_8O в составе аддукта отличается от молекулы S_8O тем, что в ней атом O занимает экваториальное положение и межатомные расстояния S–O и S–S сильно различаются. Рентгеноструктурный анализ проводили при –100 °C, поскольку аддукт разрушается при 25 °C в течение 5 мин с образованием $OSCl_2$, $SbCl_3$ и S_8. Когда такую же реакцию попытались провести с β-S_6O, были получены оранжевые кристаллы нового димера состава $S_{12}O_2 \cdot 2SbCl_5 \cdot 3CS_2$ (рис. 15.25,*б*); выход составил 10% после недели при –50 °C [165].

Образование центросимметричной молекулы $S_{12}O_2$, которая до сих пор неизвестна в некоординированном состоянии, может быть объяснено с использованием представлений о биполярных реакциях присоединения (рис. 15.25,*в*). Ее конформация резко отличается от конформации родственной молекулы *цикло*-S_{12} с симметрией D_{3d} (с. 16).

Короткоживущие частицы SO впервые были идентифицированы методом ультрафиолетовой спектроскопии в 1929 г., они термодинамически неустойчивы и полностью разлагаются в газовой фазе менее чем за 1 с. Соединение получается при

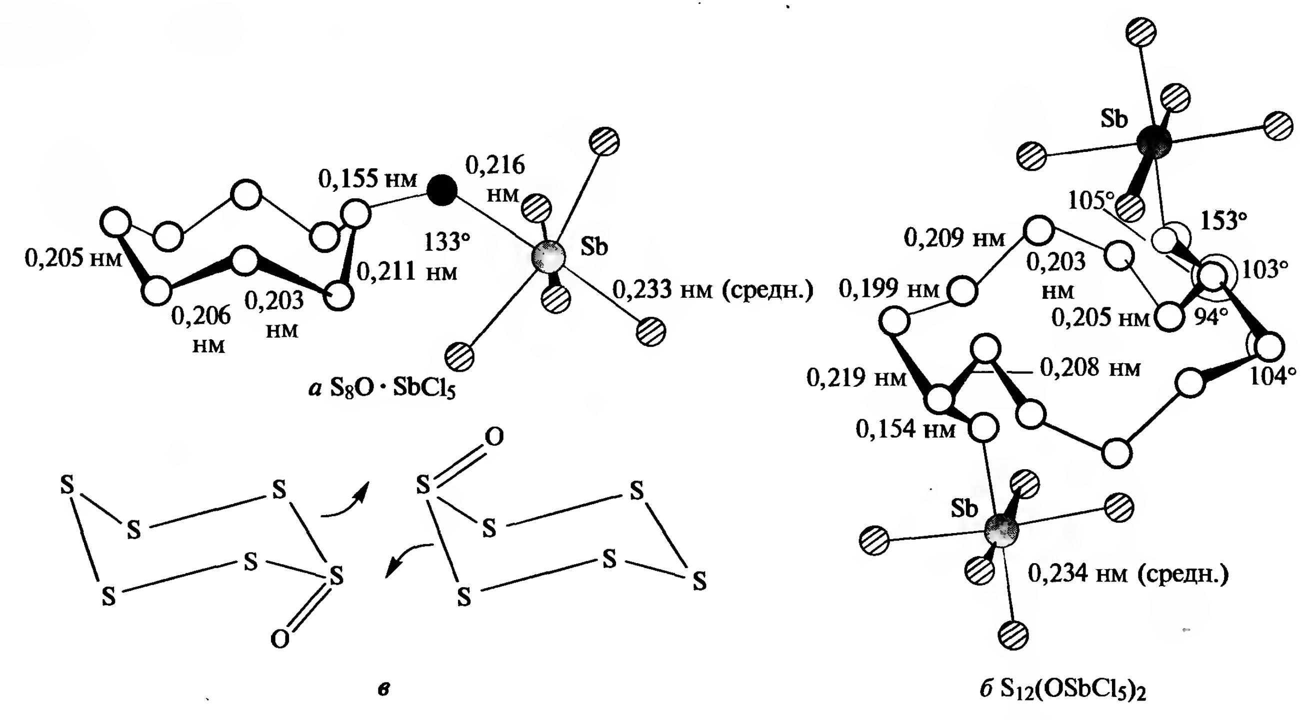


Рис. 15.25. Молекулярная структура и геометрические параметры аддукта $S_8O \cdot SbCl_5$ при –100 °C (*а*); для димерного производного $S_{12}O_2 \cdot 2SbCl_5$ в $S_{12}O_2 \cdot 2SbCl_5 \cdot 3CS_2$ при –115 °C (*б*); возможное соединение диполей при образовании $S_{12}O_2$ (*в*)

восстановлении SO_2 парами серы в тлеющем разряде, а его спектроскопические свойства представляют большой интерес из-за сходства с O_2 (основное состояние $^3\Sigma^-$, т. 1, с. 565). Молекулярные параметры таковы: межатомное расстояние 0,1481 нм, дипольный момент 1,55 Д, равновесная энергия связи D_e 524 кДж · моль$^{-1}$. Использование комплексов переходных металлов в качестве «ловушки» для SO вызывает заметный интерес [166]. SO может образовывать связь разными способами, включая четырехцентровое двухэлектронное связывание (4c–2e), как в $[Fe_3(CO)_9S(\mu^3\text{-}SO)]$ [167], двухцентровое двухэлектронное связывание (2c–2e), как в $[IrCl(SO)(PR_3)_2]$ [168], а также трехцентровое четырехэлектронное (3c–4e) и трехцентровое двухэлектронное (3c–2*e*) в некоторых двухъядерных комплексах переходных металлов [169, 170]. Новый беспрецедентный путь к этому последнему классу мостиковых (μ-SO) комплексов включает прямое окислительное присоединение $OSCl_2$ к комплексу никеля(0) состава $[Ni(cod)_2]$ в присутствии dppm (cod = циклоокта-1,5-диен, dppm = $Ph_2PCH_2PPh_2$) с получением пурпурных кристаллов двухъядерного комплекса состава $[Ni_2(\mu\text{-}SO)(dppm)_2Cl_2]$ с А-образным остовом [171]. Рентгеноструктурный анализ указывает на две немного различные геометрические формы комплекса с длиной связи S–O 0,144 и 0,1459 нм соответственно (в обоих случаях короче, чем в свободной молекуле — 0,1481 нм); при этом лиганд SO располагается под углом относительно вектора Ni···Ni.

Частицы S_2O тоже неустойчивы, но время их жизни в газовой фазе при давлении менее 1 мм рт. ст. составляет уже несколько дней. Это соединение образуется при разложении SO (см. выше) и по другим многочисленным реакциям между серо- и кислородсодержащими реагентами, но его невозможно выделить в чистом виде. Типичные способы получения таковы: а) пропускание потока $OSCl_2$ при давлении 0,1–0,5 мм рт. ст. над Ag_2S, нагретым до 160 °C; б) сжигание S_8 в потоке O_2 при давлении ~8 мм рт. ст.; в) пропускание SO_2 при 120 °C и давлении менее 1 мм рт. ст. через высоковольтный (~5 кВ) электрический разряд. Спектроскопические исследования в газовой фазе показали, что молекула S_2O нелинейная (как O_3 и SO_2) с углом S–S–O 118° и межатомными расстояниями S–S 0,188, S–O 0,146 нм. Оксид S_2O легко разлагается при комнатной температуре на SO_2 и серу. Как и SO, короткоживущие частицы S_2O можно улавливать с помощью комплексов переходных металлов (например, Mn или Ir), поскольку они ведут себя как η^2-SS(O)-лиганды [172].

Неустойчивая молекула S_2O_2 впервые надежно охарактеризована методом микроволновой спектроскопии в 1974 г. Это соединение можно получить путем введения потока газообразного SO_2 при давлении 0,1 мм рт. ст. в микроволновой разряд

(80 Вт, 2,45 ГГц): выходящий газ — это преимущественно SO_2, но содержит также 20–30% SO, 5% S_2O и 5% S_2O_2. Молекулы последнего соединения имеют плоское строение (симметрия C_{2v} с межатомными расстояниями S–S 0,202 нм, S–O 0,146 нм, углом S–S–O 113°; при давлении 0,1 мм рт. ст. период полураспада (до SO) равен нескольким секундам.

Диоксид серы SO_2

Диоксид серы производится в промышленности в огромном количестве либо сжиганием серы или сероводорода, либо путем обжига сульфидных руд (например, пирита FeS_2) на воздухе (с. 9). Он также получается как дурнопахнущий и нежелательный продукт при сжигании угля и нефти. Проблемы сохранения окружающей среды и здоровья требуют жесткого контроля над этими загрязнениями, что является предметом широких исследований и действий (см. дополнение 15.4).

Большая часть получаемого SO_2 используется в производстве серной кислоты (с. 60), но SO_2 также находит применение в качестве отбеливателя и дезинфицирующего средства (Гомер, с. 5), консерванта пищевых продуктов, хладагента и неводного растворителя. Другие области применения в химии — получение сульфитов и дитионитов (с. 67) и (вместе с хлором) синтез производных углеводородов по реакции сульфохлорирования. Он также представляет интерес как лиганд с разнообразными свойствами (с. 54).

Диоксид серы SO_2 — бесцветный, ядовитый газ с резким запахом. Максимально допустимая атмосферная концентрация для человека $5 \cdot 10^{-4}$%, однако многие зеленые растения получают серьезные повреждения уже при $(1–2) \cdot 10^{-4}$%. SO_2 не горит на воздухе и не поддерживает горение. Некоторые физические и молекулярные свойства этого соединения приведены в табл. 15.16.

Интересно сравнить свойства SO_2 со свойствами озона (т. 1, с. 566). Отметим, что расстояние S–O, равное 0,1431 нм в SO_2, меньше, чем в неустойчивом оксиде SO (0,1481 нм), в то время как расстояние O–O, равное 0,1278 нм для озона O_3, больше, чем в устойчивом O_2 (0,1207 нм). Более того, средняя энергия связи в SO_2 составляет 548 кДж · моль$^{-1}$, т.е. больше, чем в SO (524 кДж · моль$^{-1}$), в то время как средняя энергия связи в O_3, равная 297 кДж · моль$^{-1}$, меньше, чем в случае O_2 (490 кДж · моль$^{-1}$). Это обусловлено тем, что порядок связи S–O в SO_2 равен по крайней мере 2, а в молекуле озона порядок связи только 1,5 (т. 1, с. 566).

Таблица 15.16. Некоторые молекулярные и физические свойства SO_2

Свойство	Значение величины
Т. пл., °C	−75,5
Т. кип., °C	−10,0
Критическая температура, °C	157,5
Критическое давление, атм	77,7
Плотность (−10 °C), г · см$^{-3}$	1,46
Вязкость η (0 °C), сантипуаз	0,403
Электропроводность κ, Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$	Менее 10^{-8}
Диэлектрическая проницаемость ε (при 0 °C)	15,4
Дипольный момент μ, Д	1,62
Угол O–S–O	119°
Расстояние S–O, нм	143,1
$\Delta H^\circ_{обр}$(г), кДж · моль$^{-1}$	−296,9

Наиболее важная химическая реакция SO_2 — это дальнейшее окисление до SO_3 в соответствии с равновесием:

$$SO_2 + {}^1/_2O_2 \rightleftharpoons SO_3; \quad \Delta H^\circ_{обр} = -95{,}6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Константа равновесия

$$K_p = p(SO_3)/[p(SO_2)p^{1/2}(O_2)]$$

быстро убывает с ростом температуры. Например, $\lg K_p = 3{,}49$ при 800 °C и −0,52 при 1100 °C. Таким образом, для максимального выхода окисленного продукта в процессе получения H_2SO_4 необходимо работать при более низкой температуре и увеличивать скорость реакции, используя катализаторы. Обычно пропускают смесь SO_2 с воздухом над платиновой сеткой или, чаще, через контактный катализатор — смесь V_2O_5 и K_2O, нанесенную на кизельгур или цеолит.

Газообразный SO_2 хорошо растворим в воде (3927 см^3 SO_2 в 100 г H_2O при 20 °C). В водном растворе «сернистой кислоты» (с. 70) присутствуют разнообразные частицы. При 0 °C образуется также кубический клатратный гидрат $\sim SO_2 \cdot 6H_2O$; давление диссоциации для него достигает 1 атм при 7,1 °C. Идеальный состав должен быть $SO_2 \cdot 5^3/_4H_2O$ (т. 1, с. 582).

Помимо газообразного SO_2 для получения H_2SO_4, в большом масштабе производят чистый (жидкий) SO_2 для целей, указанных выше. Например, уровень производства SO_2 (в 1985 г.) составил 162 000 т в США и 65 000 т в Западной Германии. Около половины этого количества потреблялось в процессах получения серосодержащих химикатов, таких

Дополнение 15.4. Атмосферный SO_2 и загрязнение окружающей среды [173–179]

Загрязнение воздуха дымом и сернистыми испарениями — проблема не новая[1], но быстрое развитие промышленности в течение XIX в. и растущий с 1950-х гг. интерес к здоровью человека и сохранению окружающей среды заставляют принимать дополнительные меры, чтобы исключить или по крайней мере минимизировать наносимый вред.

Как показано на с. 5–7, огромное количество летучих соединений серы попадает в окружающую среду в результате естественных процессов. Геотермальная деятельность (особенно вулканическая) высвобождает огромные объемы SO_2 вместе с меньшими количествами H_2S, SO_3, самой серы и отдельных сульфатов. Однако с глобальной точки зрения эти количества составляют менее 1% образующихся в природе летучих соединений серы (рис. А). Наиболее важный источник — биологическое восстановление соединений серы, которое легче всего происходит в присутствии органического вещества и в условиях дефицита кислорода. Бóльшая часть выделяется в виде H_2S, но, вероятно, образуются и другие соединения, например Me_2S. Последний природный источник атмосферных соединений серы — морская водяная пыль (сульфат — второй по распространенности анион в морской воде, его концентрация составляет примерно одну седьмую от концентрации хлорида). Хотя бóльшая часть серы переносится ветром в виде сульфата в составе морской водяной пыли и речных выносов, влияние его на окружающую среду незначительно.

Намного более серьезно воздействие летучих соединений серы (главным образом SO_2), попадающих в атмосферу в результате бытовой и промышленной деятельности людей. Считается, что их масса достигает в год ~200 млн т, что сравнимо со всем количеством серы, выделяющейся в результате природных процессов (~$310 \cdot 10^6$ т в год). К несчастью, этот SO_2. по самой природе своего происхождения образуется в центре наиболее плотно заселенных территорий и причиняет большой вред органам дыхания людей и животных, зданиям и, возможно, наиболее серьезно действует на растения, воду озер и водные организмы в результате «кислотных дождей». Рассевание этих выбросов в атмосфере с помощью высоких дымовых труб — неадекватный выход, поскольку тем самым проблема просто перемещается в соседние регионы. Например, только одна десятая часть серьезного загрязнения озер и рек в Швеции SO_2 и H_2SO_4 приходится на выделение SO_2 в атмосферу в самой Швеции, еще одна десятая обусловлена атмосферными выбросами в Великобритании, а остальные четыре пятых приходят из индустриальных областей Северной Европы.

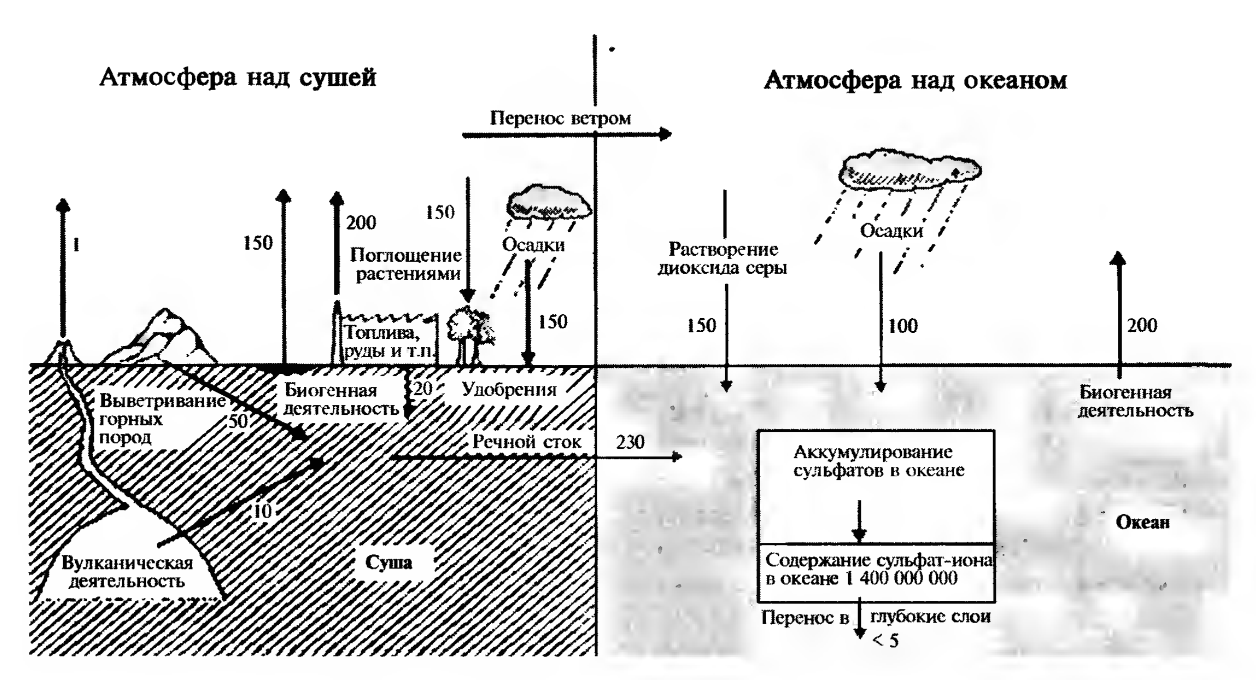


Рис. А. Круговорот серы для системы суша — атмосфера — океан. Годовой объем круговорота серы измеряется в миллионах тонн (данные расчета относятся к 1977 г.) [173]

[1] Одна из наиболее ранних работ на эту тему «Испарения, или непригодность воздуха и дыма, рассеянного в Лондоне» принадлежит Джону Эвелину, она была представлена (с ничтожным результатом) Карлу II в 1661 г. Эвелин, почетный секретарь и один из основателей Лондонского Королевского общества, сформулировал проблему следующим образом: «Когда во всех других местах воздух прозрачен и чист, здесь (в Лондоне) он заполнен такими облаками серы, что самому Солнцу, которое дает день всей Вселенной вокруг, трудно сюда проникнуть и наделить нас светом; и усталый путешественник на расстоянии многих миль раньше учует, чем увидит город, куда он направлялся. Этот вредоносный дым умаляет всю его славу, осаждается слоем сажи или грязи на всем, портит имущество, разрушает дверные дощечки, позолоту и мебель, корродирует железные инструменты и тяжелейшие камни с тем резким и едким духом, который сопровождает серу; и за год приносит больше бед, чем происходит во всей стране при чистом воздухе за несколько веков».

В Европе и США (и, вероятно, везде) главный источник загрязнения диоксидом серы — теплоэлектростанции, работающие на каменном угле; эта отрасль вместе с другими областями применения угля и получением кокса поставляет около 60% выделяемого в атмосферу SO_2. Еще 25% дают процессы очистки нефти, электростанции, использующие жидкое топливо, и другие области применения нефти. Выплавка меди (вместе с намного меньшими объемами в случае руд цинка и свинца) поставляет в атмосферу около 12% годовых выбросов SO_2. Производство серной кислоты (единственная отрасль химической промышленности, производящая SO_2 в большом масштабе) вносит менее 2% от общего объема выбросов, что, вероятно, обусловлено эффективным аппаратурным оформлением технологического процесса.

Безусловно, загрязнение можно предотвратить, только если полностью удалять SO_2 из отходящих газов, однако это как технологически, так и экономически недостижимо. Существует много способов довести концентрацию SO_2 до очень низкого уровня, но большое число электростанций и сжигание угля и нефти в быту дают существенные выбросы. SO_2 можно удалять промывкой отходящих газов «известковым молоком» — суспензией $Ca(OH)_2$. Другой путь — частичное восстановление до H_2S с помощью природного газа (CH_4), нефти или угля с последующей каталитической конверсией до серы (процесс Клауса):

$$2H_2S + SO_2 \xrightarrow[Al_2O_3]{\text{активированный}} 3S\downarrow + 2H_2O$$

Для определения SO_2 в атмосфере используют тонкие аналитические методики. Существует несколько способов, например поглощение водным раствором H_2O_2 и титрование (или кондуктометрическое определение) полученной H_2SO_4 ($H_2O_2 + SO_2 \rightarrow H_2SO_4$) или реакции с $Na_2[HgCl_4]$ либо $K_2[HgCl_4]$:

$$[HgCl_4]^{2-} + 2SO_2 + 2H_2O \longrightarrow [Hg(SO_3)_2]^{2-} + 4Cl^- + 4H^+$$

Получаемый при этом дисульфитомеркурат-ион определяют колориметрически после добавления кислотного *n*-розанилина и формальдегида (П. Вест, Г. Гей, 1956 г.). Другой способ — пламенная фотометрия — применим для мониторинга содержания SO_2 в газовом потоке, используется восстановительное пламя водород–воздух и полоса излучения S_2 при 394 нм, достигается чувствительность выше $1:10^9$ по объему. Еще один способ определения SO_2 основан на импульсно-флуоресцентном анализе с применением излучения в области 214 нм, специфичного для SO_2 и дающего линейную зависимость от концентрации в широком интервале содержания SO_2 (вплоть до $1:10^9$). Соответствующая аппаратура в настоящее время доступна.

как сульфиты, гидросульфиты, тиосульфаты, дитиониты, соли органических сульфоновых кислот и алкилсульфонаты. SO_2 также используется в целлюлозной промышленности, для химической обработки марганцевых руд, для удаления серосодержащих примесей в минеральных маслах, для дезинфекции и консервирования пищевых продуктов и для обработки воды.

Жидкий SO_2 хорошо изучен как неводный растворитель [180]. Известно, что некоторые из ранних работ (особенно в области физических свойств растворов) были ошибочными, однако этот растворитель особенно удобен для проведения ряда неорганических реакций. Он также служит отличным растворителем при исследованиях методом протонного ЯМР. В жидком SO_2, как правило, хорошо растворяются ковалентные соединения, например Br_2, ICl, OSX_2, BCl_3, CS_2, PCl_3, $OPCl_3$ и $AsCl_3$ смешиваются с SO_2 во всех отношениях, хорошо растворимы в нем также большинство органических аминов, сложных и простых эфиров, спиртов, меркаптанов и кислот. Многие соли типа 1 : 1 растворимы умеренно, а те из них, которые содержат такие ионы, как в галогенидах тетраметиламмония или иодидах щелочных металлов, растворяются легко. Низкая диэлектрическая проницаемость жидкого SO_2 обусловливает образование ионных пар и «тройников», но растворы имеют ограниченную молярную электропроводность на уровне 190–250 $Ом^{-1}\,см^2 \cdot моль^{-1}$ при 0 °С. Примерами образования сольватов могут служить такие соединения, как $SnBr_4 \cdot SO_2$ и $2TiCl_4 \cdot SO_2$ (см. следующий раздел). Зафиксированы также реакции сольволиза, например:

$$NbCl_5 + SO_2 \longrightarrow NbOCl_3 + OSCl_2$$

$$WCl_6 + SO_2 \longrightarrow WOCl_4 + OSCl_2$$

$$UCl_5 + 2SO_2 \longrightarrow UO_2Cl_2 + 2OSCl_2$$

В литературе описаны также некоторые другие типы реакций, но иногда это чисто формальные схемы, относящиеся к тому времени, когда считалось (ошибочно), что растворитель подвергается автоионизации до SO^{2+} и SO_3^{2-} или SO^{2+} и $S_2O_5^{2-}$. Позднее было показано, что хотя ни SO_2, ни диметилсульфоксид Me_2SO не реагируют с переходными металлами первого ряда, смесь двух данных растворителей легко химически растворяет эти металлы с одновременным окислением S^{IV} до S^{VI}, что позволяет получать с высоким выходом кристаллические сольватированные дисульфаты ($S_2O_7^{2-}$)

металлов [181]. Примеры таковы: бесцветный $[Ti^{IV}(OSMe_2)_6][S_2O_7]_2$, зеленый $[V^{III}(OSMe_2)_6]_2[S_2O_7]_3$ и соли состава $[M^{II}(OSMe_2)_6][S_2O_7]$, где M = Mn (желтый), Fe (светло-зеленый), Co (светло-розовый), Ni (зеленый), Cu (светло-голубой), Zn (белый) и Cd (белый). Это наиболее удобный способ получения чистых дисульфатов. Происходит также растворение металлов в SO_2, смешанном с другими растворителями, такими как диметилформамид (ДМФА, dmf), диметилацетамид (dma) или гексаметилфосфорамид (ГМФА, hmpa), но в этих случаях не происходит окисления серы и продукт обычно представляет собой дитионит металла $M^{II}[S_2O_4]$.

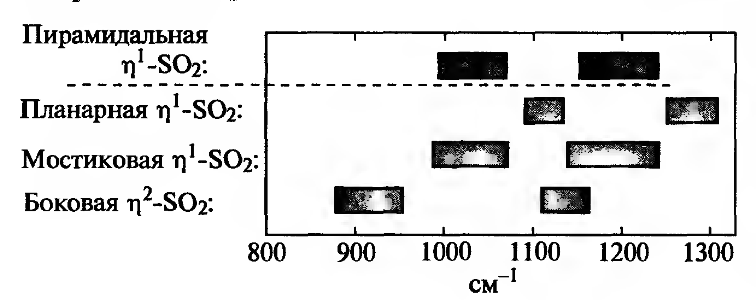
Диоксид серы как лиганд

Координационная химия SO_2 активно развивается в течение последних двадцати лет, установлено по крайней мере 9 различных способов связывания [166]. Они показаны схематично на рис. 15.26, а типичные примеры приведены в табл. 15.17 [166, 182].

Понятно, что почти все комплексы переходных металлов содержат атомы металла в степени окисления 0 или +1. Более того, SO_2 в пирамидальных η^1-кластерах проявляет склонность к обратимому связыванию (выделяется при нагревании комплекса до 200 °C и возвращается в связанное состояние при охлаждении до комнатной температуры), в то время как при других способах связывания такой склонности не обнаружено.

Легкое окисление SO_2 молекулярным кислородом, дающее сульфато-комплексы (SO_4^{2-}) также характерно для пирамидального присоединения SO_2, а в других случаях не встречается.

При отсутствии рентгеноструктурных данных сведения о типе координации иногда можно получить методом колебательной спектроскопии; в частности, положение двух полос валентных колебаний ν(SO) часто служит полезным, но не всегда достаточным аргументом в этом отношении [182].



При таком структурном разнообразии неудивительно отсутствие определенного способа теоретического предсказания типа связывания в каждом конкретном случае, хотя иногда возможно успешное объяснение уже установленных структур.

Иногда координация SO_2 к металлорганическому комплексу сопровождается внутримолекулярным внедрением SO_2 по σ-связи M–C, например:

транс-$[PtClPh(PEt_3)_2 + SO_2]$ (КЧ Pt равно 4)
→ $[PtClPh(PEt_3)_2(SO_2)]$ (КЧ 5)
→ *транс*-$[PtCl(PEt_3)_2\{S(O)_2Ph\}]$ (КЧ 4)

Может также происходить межмолекулярное внедрение SO_2 (без предварительного образования комплекса, который можно выделить в индивидуальном состоянии); суммарная реакция в этом случае выражается уравнением [183]

планарное η^1 | пирамидальное η^1 | через атом O η^1 | боковое η^2

μ,η^1 | $(M\text{-}M)\mu,\eta^1$ | $O,S\text{-}\mu,\eta^2$ | h^3 (т.е. μ: $\eta^2\eta^1$) | $\mu_3(\eta^1\eta^1)$

Рис. 15.26. Различные способы присоединения SO_2 как лиганда

Таблица 15.17. Примеры комплексов с изученной структурой, содержащих SO_2

Планарное η^1	Пирамидальное η^1	Через атом O, η^1	Боковое η^2
$[Mn(C_5H_5)(CO)_2(SO_2)]$	$[RhCl(CO)(PPh_3)_2(SO_2)]$	$[SbF_5(OSO)]$	$[Mo(CO)_2(PMe_3)_2(\eta^2\text{-}SO_2)]$
$[RuCl(NH_3)_4(SO_2)]Cl$	$[\{RhCl(PPh_3)_2(SO_2)\}_2]$	$[\{Mg(OSO)_2(AsF_6)_2\}_n]$	$[Mo(CO)_2(bry)(\eta^2\text{-}SO_2)]$
$[Os(CO)ClH(Pcy_3)_2(SO_2)]$	$[IrCl(CO)(PPh_3)_2(SO_2)]$	$[\{Ti(\eta^6\text{-}C_6H_6)Cl_4(OSO)\}_2]$	$[Mo(\eta^2\text{-}S_2CNEt_2)_3(\eta^2\text{-}SO_2)]$
$[Co(NO)(PPh_3)_2(SO_2)]$	$[Ir(SPh)(CO)(PPh_3)_2(SO_2)]$	$[Mn(OPPh_3)_4(OSO)_2]I_2$	$[RuCl(\eta^2\text{-}S_2CNEt_2)_3(\eta^2\text{-}SO_2)]$
$[Rh(C_5H_5)(C_2H_4)(SO_2)]$	$[Pt(PPh_3)_3(SO_2)]$		$[Rh(NO)(\eta^2\text{-}S_2CNEt_2)_3(\eta^2\text{-}SO_2)]$
$[Ni(PPh_3)_3(SO_2)]$	$[Pt(PPh_3)_2(SO_2)_2]$		
$[Ni(PPh_3)_2(SO_2)_2]$			

Мостиковое η^1	M—M-мостиковое η^1	Другие
$[\{Fe(C_5H_5)(CO)_2\}_2(\mu\text{-}SO_2)]$	$[Fe_2(CO)_8(\mu\text{-}SO_2)]$	*O,S*-μ,η^2: $[Rh_2(PPh_3)_4(\mu\text{-}Cl)(\mu\text{-}OSO)_2]_2(SO_4)$
$[\{Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\mu\text{-}PR_2)\}_2(\mu\text{-}SO_2)]$	$[Fe_2(C_5H_5)_2(CO)_3(\mu\text{-}SO_2)]$	$\eta^3(\mu{:}\eta^2\eta^1)$: $[\{Mo(CO)_2(PPh_3)(py)(\mu\eta^3\text{-}SO_2)\}_2 \cdot 2CH_2Cl_2$
$[\{IrH(CO)(PPh_3)\}_2(\mu\text{-}SO_2)]$	$[Pd_2Cl_2(dpm)_2(\mu\text{-}SO_2)]$	$\mu_3(\eta^1\eta^1)$: $[Rh_4(\mu\text{-}CO)_4(\mu_3\text{-}SO_2)\{P(OPh)_3\}_4] \cdot {}^1/_2C_6H_6[Pd_5)(PMe_3)_5(\mu_2\text{-}SO_2)_2(\mu_3\text{-}SO_2)_2]$
$[\{IrI(CO)(PPh_3)\}_2(\mu\text{-}SO_2)]$	$[Pd_3(CNBu^t)_5(\mu\text{-}SO_2)_2]$	
	$[Pt_3(PPh_3)_3(\mu\text{-}SO_2)_3]$	
	$[Pt(PPh_3)_3(\mu,\eta^1\text{-}Ph)(\mu\text{-}PPh_2)(\mu\text{-}SO_2)]$	

$$\wr\, M{-}R + SO_2 \longrightarrow \wr\, M{-}(SO_2){-}R$$

где $\wr$ M — атом металла и его лиганды, R — алкил, арил или родственная σ-связанная углеродная группа. Эта реакция более «гибкая» (хотя и менее применимая в промышленности), чем аналогичное карбонилирование с помощью CO (т. 1, с. 288), и может, в принципе, вести к четырем различным типам продукта:

M—S(=O)(=O)—R — S-сульфинат

M—S(=O)—OR — O-алкил-S-сульфоксилат

M—O—S(=O)—R — O-сульфинат

M(—O—)(—O—)S—R — O-O′-сульфинат

Известны примеры всех соединений, за исключением, возможно, второго типа.

Триоксид серы

Триоксид серы SO_3 производится в огромном количестве каталитическим окислением SO_2 (с. 51): обычно его не выделяют, а немедленно превращают в H_2SO_4 (с. 60). Его можно также получить путем термолиза сульфатов, хотя требуются довольно высокие температуры. SO_3 поступает в продажу в жидком виде: такие образцы содержат небольшие (0,03–1,5%) количества добавок — ингибиторов полимеризации. Обычно в роли таких добавок выступают соединения бора (например, B_2O_3, $B(OH)_3$, HBO_2, BX_3, MBF_4, $Na_2B_4O_7$), диоксид кремния, силоксаны, $OSCl_2$, сульфоновые кислоты и т.д. Механизм действия этих добавок остается неясным. SO_3 также входит в состав «дымящей» серной кислоты (или олеума), которая представляет собой раствор 25–65% SO_3 в H_2SO_4 (с. 57). Работать с чистым безводным SO_3 трудно, поскольку он исключительно агрессивен и реагирует с большинством материалов, однако его производят в США, например, в количестве около 90 000 т в год. SO_3 можно получить в лабораторном масштабе двукратной перегонкой олеума в вакуумированной цельностеклянной аппаратуре, введя небольшое количество $KMnO_4$ для окисления следов SO_2.

В газовой фазе мономерная молекула SO_3 имеет плоское (D_{3h}) строение с расстоянием S–O 0,142 нм. Эти частицы находятся в равновесии с циклическим тримером S_3O_9 как в газообразной, так и в жидкой фазе: $K_p \approx 1$ при 25 °C, $\Delta H^\circ \approx 125$ кДж на моль S_3O_9. Многие физические свойства часто относятся к этой равновесной смеси, например температура кипения 44,6 °C, плотность d_{25} 1,903 г·см$^{-3}$, вязкость η(25 °C) 1,820 сантипуаз. Ниже температуры плавления (16,86 °C) выделяются бесцветные, подобные льду кристаллы ромбического γ-SO_3, структурное исследование которых показало, что присутствуют только тримерные частицы S_3O_9 (рис. 15.27). Следы воды (10^{-3} мол.%)

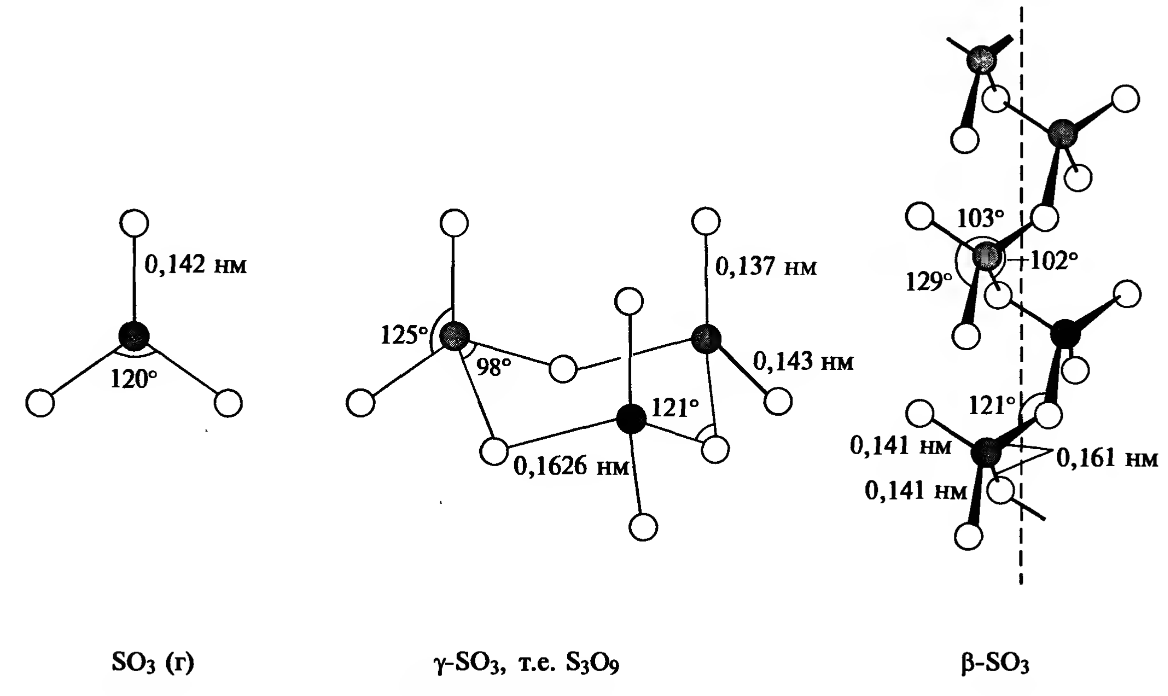


Рис. 15.27. Строение мономерной, тримерной и цепочечной полимерной формы триоксида серы

вызывают быстрое образование блестящих белых нитевидных кристаллов β-SO_3, которые представляют собой смесь волокнистых полимерных полисерных кислот состава $HO(SO_3)_xH$, где значение x очень велико ($\sim 10^5$). Спиральная цепочечная структура β-SO_3 показана на рис. 15.27 (для сравнения см. полифосфаты, т. 1, с. 492). Третья и наиболее устойчивая форма, α-SO_3, тоже образуется в присутствии следов воды или другого реагента, способствующего полимеризации, и включает несколько поперечных связей между цепочками с образованием сложной слоистой структуры (т. пл. 62 °С). Стандартные энтальпии образования ($\Delta H^\circ_{обр.}$, кДж · моль$^{-1}$) для разных форм SO_3 при 25 °С таковы: газ –395,2, жидкость –437,9, γ-кристаллы –447,4, β-кристаллы –449,6, α-твердая –462,4.

Триоксид серы SO_3 энергично и с исключительно большим экзотермическим эффектом реагирует с водой, образуя H_2SO_4. Количества SO_3, превышающие стехиометрическое, дают олеум и смеси различных полисерных кислот (с. 64). Галогеноводороды дают соответствующие галогеносерные кислоты состава HSO_3X. SO_3 извлекает H_2O из углеводородов и других органических веществ, оставляя углеродную основу. Он действует как сильная льюисовская кислота по отношению к широкому кругу неорганических и органических лигандов, образуя аддукты: например, оксиды дают SO_4^{2-}, Ph_3P дает $Ph_3P \cdot SO_3$ (с весьма длинной связью P–S 0,2176 нм) [184], Ph_3AsO дает $Ph_3AsO \cdot SO_3$ и т.д.

Часто протекает дальнейшее взаимодействие: так, при разных условиях реакция с NH_3 дает H_2NSO_3H, $HN(SO_3H)_2$, $HN(SO_3NH_4)_2$, $NH_4N(SO_3NH_4)_2$ и т.д. Триоксид серы SO_3 также может действовать как лиганд по отношению к сильным акцепторам электронной пары, таким как AsF_3, SbF_3 и $SbCl_3$. Активированный уголь или сульфиды металлов восстанавливают SO_3 до SO_2. Реакция с оксидами металлов (в частности с Fe_3O_4) с образованием сульфатов используется в промышленности для удаления из отходящих газов нежелательной примеси побочного продукта SO_3.

Пероксиды

Реакция газообразных SO_2 или SO_3 с O_2 в тихом электрическим разряде дает бесцветные полимерные конденсаты состава SO_{3+x} ($0 < x < 1$). Эти продукты получаются из β-SO_3 при неупорядоченном замещении кислородных оксо-мостиков пероксо-мостиками:

$$—O—\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}—O—O—S—O—$$

Гидролиз этих полимеров дает H_2SO_4 и H_2SO_5 (с. 65) с H_2O_2 и O_2 в качестве вторичных продуктов.

Мономерный нейтральный SO_4 можно получить по реакции SO_3 с атомарным кислородом; фотолиз

смесей SO_3 с озоном также дает мономерный SO_4, который может быть выделен в матрице из инертного газа при низких температурах (15–78 K). Методом колебательной спектроскопии показано, что это или открытая пероксо-структура (C_s) или закрытая пероксо-структура (C_{2v}), причем первой из них отдают предпочтение в большинстве недавних работ, поскольку для нее согласуются наблюдаемые и рассчитанные значения частот колебаний и силовых констант [185]:

C_s $\qquad$ C_{2v}

Соединение самопроизвольно разлагается при температуре ниже комнатной.

15.2.6. Кислородные кислоты серы

Сера подобно азоту и фосфору образует много оксокислот, но лишь немногие из них могут быть выделены как индивидуальные вещества, большинство же известны либо в водных растворах, либо в виде кристаллических солей анионов соответствующих оксокислот. Серная кислота H_2SO_4 — самый важный из всех химикатов, получаемых в промышленности, ее производят в огромном количестве, большем, чем любое соединение любого другого элемента (т. 1, с. 382). Другие соединения, такие как тиосульфаты, сульфиты, дисульфиты, — хорошие восстановители и находят широкое применение. Сведения по номенклатуре соединений (несколько запутанной) приведены в табл. 15.18. Там же указаны степени окисления серы и схематически показано строение молекул.

Отметим, что такие соединения как «сульфоксиловая кислота» (H_2SO_2), «тиосернистая кислота» ($H_2S_2O_2$) и их соли теперь считают несуществующими.

Многие кислородные кислоты серы и их соли связаны между собой окислительно-восстановительными равновесиями; некоторые наиболее важные стандартные потенциалы восстановления приведены в табл. 15.19 и показаны в графической форме на диаграмме вольт-эквивалентов (т. 1, с. 407) на рис. 15.28.

Используя данные табл. 15.19, можно легко рассчитать потенциалы и для многих других окислительно-восстановительных равновесий. (В качестве упражнения очень полезно проверить численные значения, указанные в скобках на рис. 15.28, по данным из табл. 15.19 и рассчитать стандартные потенциалы для других пар, например HSO_4^-/H_2S (0,289 В), HSO_4^-/H_2SO_3 (0,119 В), $H_2SO_3/S_2O_3^{2-}$ (0,433 В), и т.д.) При внимательном рассмотрении рис. 15.28 становятся очевидны некоторые важные факты. Например, ясно, что в кислой среде наклон линии, соединяющей точки H_2S и S_8, меньше, чем наклон линий между S_8 и любой частицей, содержащей серу в положительной степени окисления, поэтому H_2S термодинамически способен восстанавливать любую оксокислоту серы до простого вещества. Поскольку точки всех промежуточных оксокислот лежат выше линии, соединяющей HSO_4^- и S_8, то все они в конечном счете диспропорционируют на серную кислоту и серу. Точно так же любой окислитель умеренной силы способен окислить промежуточные кислоты до серной (иногда с осаждением серы в результате конкурирующего процесса), хотя, подбирая условия процесса, часто можно получить кинетически устойчивые продукты с промежуточными степенями окисления серы (например, политионаты с устойчивыми связями S–S). Отсюда следует, что все оксокислоты, за исключением H_2SO_4, являются восстановителями умеренной силы (см. ниже).

Формальные взаимосвязи между различными оксокислотами серы можно проиллюстрировать схемой [186], которая не обращает внимание на реакции окисления-восстановления, но очень полезна для подбора альтернативных способов получения данных оксокислот. Так, последовательное добавление SO_3 и SO_2 к воде можно представить следующим образом:

$$H_2O \xrightarrow{SO_3} \underset{\text{серная}}{H_2SO_4} \xrightarrow{SO_3} \underset{\text{дисерная}}{H_2S_2O_7}$$

$$H_2SO_4 \xrightarrow{SO_2} \underset{\text{дитионовая}}{H_2S_2O_6} \xleftarrow{SO_3} H_2SO_3$$

$$H_2O \xrightarrow{SO_2} \underset{\text{сернистая}}{H_2SO_3} \xrightarrow{SO_2} \underset{\text{дисернистая}}{H_2S_2O_5}$$

Подобным образом добавление SO_3 к H_2O_2, H_2S и H_2S_n дает другие оксокислоты:

$$H_2O_2 \xrightarrow{SO_3} \underset{\text{пероксомоносерная}}{H_2SO_5} \xrightarrow{SO_3} \underset{\text{пероксодисерная}}{H_2S_2O_8}$$

Таблица 15.18. Кислородные кислоты серы

Формула	Название	Степень окисления серы	Строение[а)]	Анион соли
H_2SO_4	Серная	VI	$O{=}S({=}O)(OH)OH$	Сульфат SO_4^{2-}, гидросульфат HSO_4^-
$H_2S_2O_7$	Дисерная	VI	$HO(O{=})_2S{-}O{-}S({=}O)_2OH$	Дисульфат $O_3SOSO_3^{2-}$
$H_2S_2O_3$	Тиосерная	IV, 0, (или VI, — II)	$S{=}S({=}O)(OH)OH$	Тиосульфат SSO_3^{2-}
H_2SO_5	Пероксомоносерная	VI	$O{=}S({=}O)(OOH)OH$	Пероксомоносульфат $OOSO_3^{2-}$
$H_2S_2O_8$	Пероксодисерная	VI	$HO(O{=})_2S{-}O{-}O{-}S({=}O)_2OH$	Пероксодисульфат $O_3SOOSO_3^{2-}$
$H_2S_2O_6$	Дитионовая[а)]	V	$HO(O{=})_2S{-}S({=}O)_2OH$	Дитионат $O_3SSO_3^{2-}$
$H_2S_{n+2}O_6$	Политионовые	V, 0	$HO(O{=})_2S{-}(S)_n{-}S({=}O)_2OH$	Политионаты $O_3S(S)_nSO_3^{2-}$
H_2SO_3	Сернистая[а)]	IV	$O{=}S(OH)OH$	Сульфит SO_3^{2-}, гидросульфит HSO_3^-
$H_2S_2O_5$	Дисернистая[а)]	V, III	$HO(O{=})_2S{-}S({=}O)OH$	Дисульфит $O_3SSO_2^{2-}$
$H_2S_2O_4$	Дитионистая[а)]	III	$HO(O{=})S{-}S({=}O)OH$	Дитионит $O_2SSO_2^{2-}$

[а)] Отмеченные кислоты не существуют в свободном состоянии, но известны их соли.

Таблица 15.19. Стандартные потенциалы восстановления производных серы (25 °C, pH 0)

Окислительно-восстановительная пара	$E°$, В
$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HS_2O_4^- + 2H_2O$	–0,082
$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	+0,142
$HSO_4^- + 7H^+ + 6e^- \rightleftharpoons S + 4H_2O$	0,339
$HSO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S + 3H_2O$	0,449
$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2S + 3H_2O$	0,465
$4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	0,509
$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2SO_3$	0,564
$S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HSO_4^-$	2,123

$$H_2S \xrightarrow{SO_3} H_2S_2O_3 \xrightarrow{SO_3} H_2S_3O_6$$

тиосерная тритионовая

$$H_2S_n \xrightarrow{SO_3} H_2S_{n+1}O_3 \xrightarrow{SO_3} H_2S_{n+2}O_6$$

политионовая

Следует подчеркнуть, что не все процессы на данных схемах представляют реальные пути синтеза, часто предпочтительны другие способы. В следующих разделах более полно обсуждаются индивидуальные оксокислоты серы и их соли.

Серная кислота H_2SO_4

Безводная серная кислота — тяжелая, вязкая жидкость, которая легко смешивается с водой в любой пропорции: взаимодействие характеризуется исключительно большим экзотермическим эффектом (~880 кДж · моль$^{-1}$ при бесконечном разбавлении) и может привести к взрывному вскипанию и разбрызгиванию смеси, если воду добавлять к кислоте; поэтому так важно всегда использовать обратный порядок в приготовлении растворов и добавлять кислоту в воду, медленно и при перемешивании. Многотоннажное производство серной кислоты — главная отрасль промышленности в большинстве стран мира (см. дополнение 15.5).

Некоторые физические свойства безводных H_2SO_4 и D_2SO_4 приведены в табл. 15.20 [191,192]. Кроме того, известны несколько гидратов с конгруэнтным типом плавления состава $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 1$, 2, 3, 4) (т. пл. 8,5, –39,5, –36,4 и –28,3 °C соответственно). К другим соединениям в системе $H_2O–SO_3$ относятся $H_2S_2O_7$ (т. пл. 36 °C) и $H_2S_4O_{13}$ (т. пл. 4 °C). Безводная H_2SO_4 — замечательное соединение с необычно высокой диэлектрической

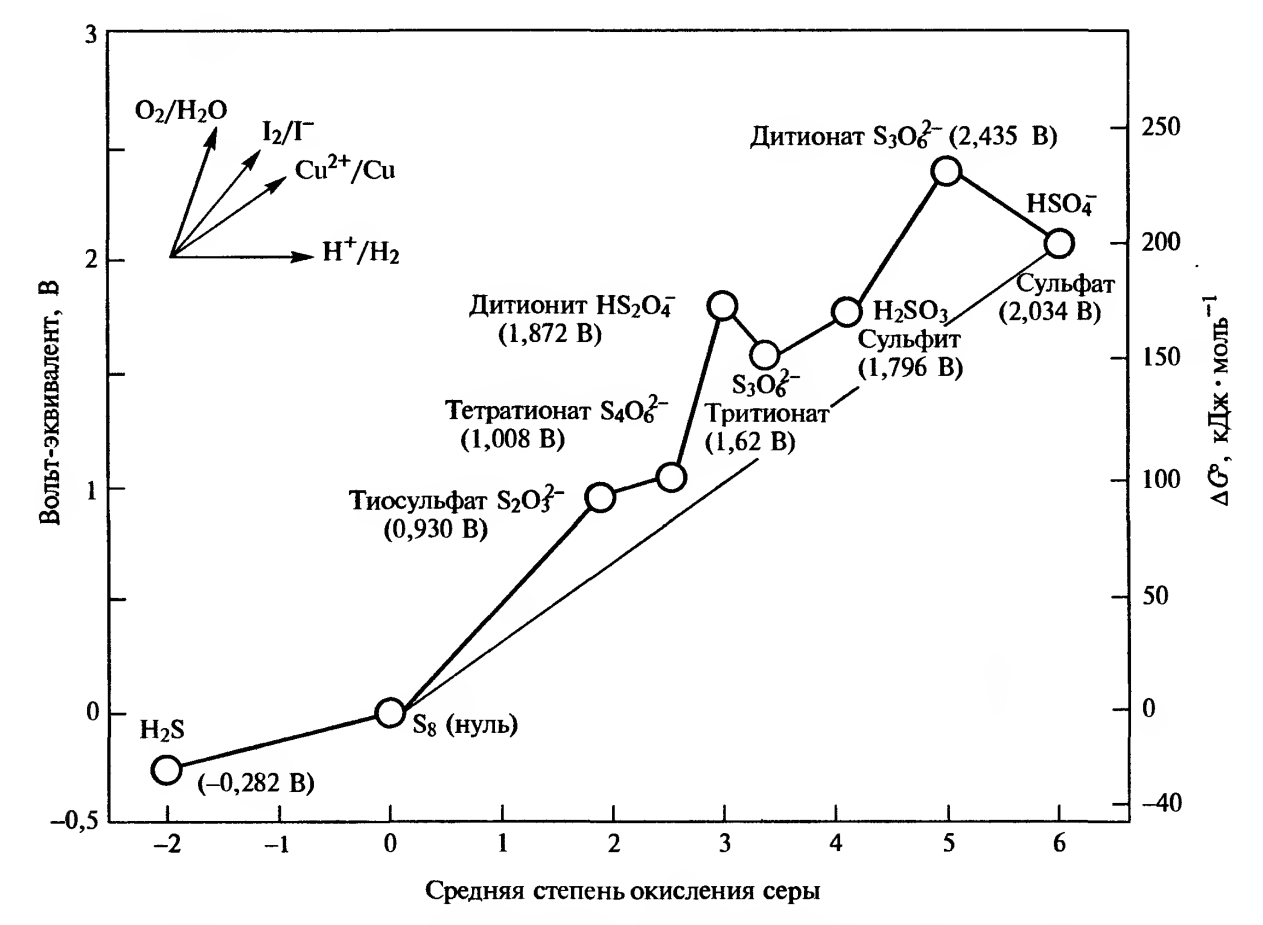


Рис. 15.28. Диаграмма вольт-эквивалентов для серосодержащих частиц в кислой среде

Дополнение 15.5. Производство серной кислоты

Серная кислота — самый важный промышленный химикат и самая дешевая из производимых в большом объеме кислот в любой стране мира. Она стала одним из первых химикатов, производимых на продажу в США (Джон Харрисон, Филадельфия, 1793 г.); в Европе история ее производства началась по крайней мере на два столетия раньше [188,189]. Концентрированную серную кислоту («купоросное масло») сначала получали нагреванием «зеленого купороса» $FeSO_4 \cdot nH_2O$ и расходовали в большом количестве на получение Na_2SO_4 из NaCl для осуществления процесса Леблана (т. 1, с. 77). Этот дорогой метод в начале XVIII в. был вытеснен сжиганием серы и чилийской селитры ($NaNO_3$) в горловине больших стеклянных сосудов, содержащих немного воды. Этот процесс был запатентован в 1749 г. Джошуа Уордом (знахарь в серии картин Уильяма Хогарта «Карьера проститутки»), хотя он уже применялся в течение нескольких десятилетий в Германии, Франции и Англии. Цена серной кислоты упала в двадцать раз. В дальнейшем она снизилась еще в 10 раз к 1830 г. — во-первых, благодаря замене хрупких стеклянных сосудов свинцовыми камерами емкостью 200 куб. футов (5,7 $м^3$) (Джон Робек, ~1755 г.) и, во-вторых, в результате открытия (Н. Клемент и К. Дезорме, 1793 г.), что количество $NaNO_3$ можно существенно уменьшить, если для сжигания серы впускать воздух. К 1860 г. Джеймс Маспрет (Великобритания) применял свинцовые камеры емкостью 56 000 куб. футов (1585 $м^3$) и процесс стал непрерывным. Максимальная концентрация кислоты, которую можно получить этим методом, ~78%, и до 1870 г. единственным источником олеума было производство в Нордхаузене (разложение $FeSO_4 \cdot nH_2O$). Сегодня оба процесса почти полностью вытеснены современным контактным методом получения серной кислоты. Разработка последнего основана на наблюдении Перегрина Филипса, что SO_2 можно окислить до SO_3 воздухом в присутствии платинового катализатора (патент 1831 г.).

В современном процессе получения серной кислоты используется катализатор из оксида ванадия(V) с добавкой промотора (сульфата калия) на носителе из диоксида кремния или кизельгура [190]. Диоксид серы SO_2 получают сжиганием чистой серы или при обжиге сульфидной руды (с. 9) (прежде всего пирита или руд Cu, Ni и Zn) в процессе извлечения этих металлов. В мировом масштабе ~65% всего SO_2 получают сжиганием серы и ~35% — обжигом сульфидных руд. Но в некоторых странах (например, Великобритании) свыше 95% SO_2 производится первым способом.

Окисление SO_2 до SO_3 — экзотермическая обратимая реакция:

$$SO_2 + {}^1/_2O_2 \rightleftharpoons SO_3;\ \Delta H^\circ - 98\ кДж \cdot моль^{-1}$$

В соответствии с принципом Ле-Шателье, *выход* SO_3 будет повышаться с ростом давления, с введением избытка кислорода и удалением SO_3 из зоны реакции; каждый из этих факторов повышает также скорость конверсии (по закону действующих масс). Скорость реакции также должна расти с ростом температуры, но при этом одновременно снижается выход прямой экзотермической реакции. Катализатор ускоряет реакцию без изменения выхода. Оптимальные условия процесса включают эквимолярное содержание O_2 и SO_2 (т.е. соотношение воздух : SO_2 равно 5 : 1) и использование четырехслойного каталитического конвертера для осуществления процесса при температурах, приведенных на рисунке [123]. Отметим, что катализатор на основе V_2O_5 неактивен ниже 400 °С, а выше 620 °С разрушается; его распределяют тонким слоем на носителе. Такого рода конвертер может иметь высоту 13 м, диаметр 9 м, вмещать 80 т гранулированного катализатора и производить ежедневно 500 т кислоты.

При прохождении через слой катализатора температура газа повышается, и его охлаждают путем пропускания через внешние теплообменники, расположенные между первыми тремя слоями катализатора. В наиболее современных производствах с «двойной абсорбцией» SO_3 удаляется на этой стадии, после чего остаточное количество SO_2 и O_2 пропускается через четвертый слой катализатора для окончательной конверсии. Газообразный SO_3 нельзя поглощать водой, поскольку при контакте с нею он образует устойчивый аэрозоль, состоящий из мельчайших капелек H_2SO_4, который затем проходит напрямую через абсорбер и попадает в атмосферу. Вместо этого абсорбцию ведут с высокой эффективностью с помощью 98%-ной H_2SO_4 в башнях с керамической насадкой, необходимое количество воды добавляют к циркулирующей кислоте, поддерживая указанную концентрацию. В продажу поступает обычно 96–98%-ная H_2SO_4 (это позволяет избежать нежелательной кристаллизации продукта). Главный конструкционный материал печи для сжигания серы, каталитического конвертера, абсорбционных башен и трубопроводов — мягкая (низкоуглеродистая) и нержавеющая сталь, и поэтому главная примесь в кислоте — Fe^{II} (10^{-3}%), а также следы SO_2 и NO_x.

Все возрастающее потребление серной кислоты можно проиллюстрировать данными о производстве H_2SO_4 в Великобритании:

год	1860	1870	1880	1890	1900	1917	1960	1980
тыс. т	260	560	900	870	1100	1400	2750	4750

Показатели для Франции, Германии и США были ниже вплоть до конца XIX в., но затем США начали наверстывать отставание. Примерно в это же время производство суперфосфата начинает превосходить по потреблению H_2SO_4 производство соды по процессу Леблана. Производство H_2SO_4 сейчас часто рассматривают как показатель развития национальной индустрии, поскольку она необходима в очень многих отраслях промышленности. В 1900 г. было произведено 4,05 млн т. серной кислоты (в пересчете на 100%-ную H_2SO_4), причем распределение по странам было следующее (%):

Великобритания	США	Германия	Франция	Австрия	Бельгия	Россия	Япония
25,9	23,2	21,0	15,5	4,9	4,0	3,1	1,2

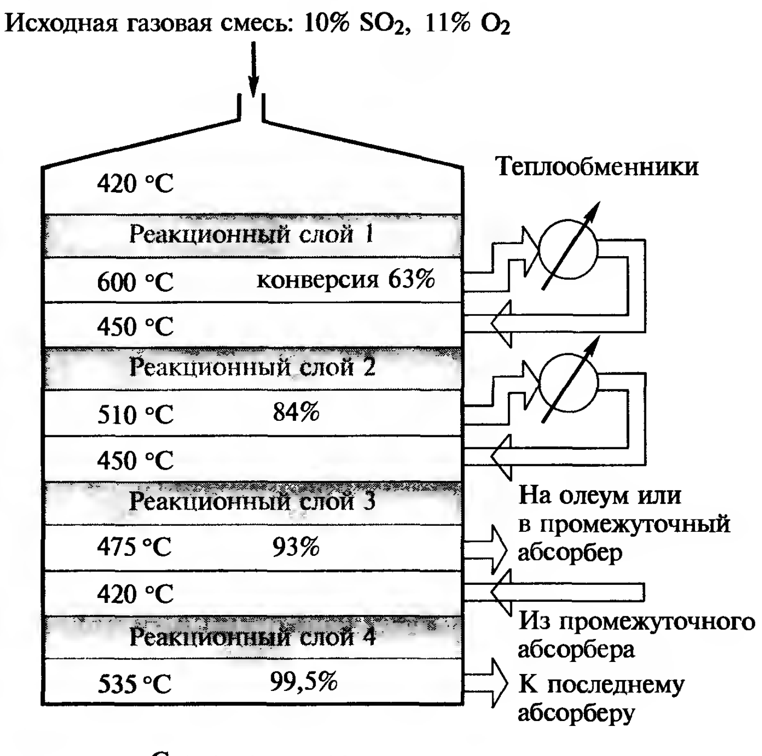
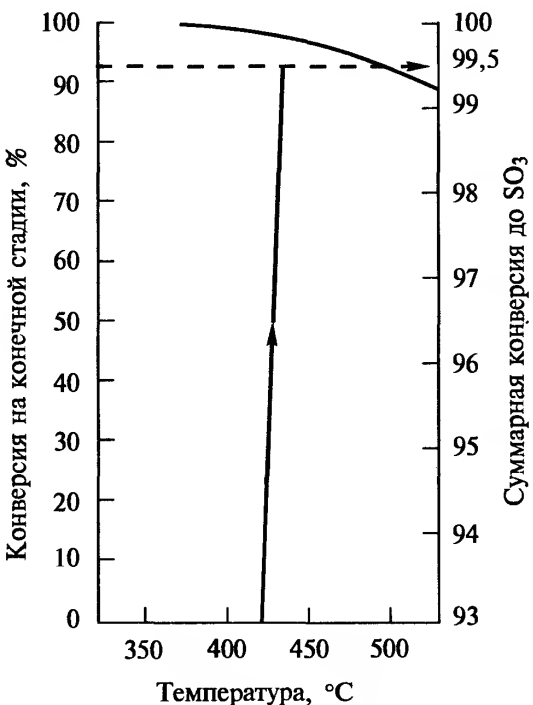


Схема конвертера

Зависимость конверсии от температуры на первой стадии



Зависимость конверсии от температуры на конечной стадии (реакционный слой 4)

Технологическая схема получения серной кислоты методом двойной абсорбции

В 1976 г. мировое производство составило 113 млн т в год, а распределение по странам изменилось следующим образом:

США	СССР	Япония	Германия	Франция	Польша	Великобритания	Канада	Испания	Италия	Другие
25,6	17,7	5,4	4,1	3,5	3,2	2,9	2,8	2,5	2,4	29,9

К 1986 г. оно возросло до 145 млн т (Европа — 44%, США и Канада — 24%, Азия и Океания — 18%, Африка — 9%, Латинская Америка — 5%). Такие огромные количества требуют гигантских заводов; в США они часто имеют производительность свыше 2000 т в сутки; в Европе больше предприятий с производительностью 300–750 т в сутки. Заводы меньшей мощности находятся в странах, индустриально менее развитых. В процессе получения серной кислоты выделяется огромное количество энергии, которое можно оценить на основании данных для следующих реакций:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2;\ \Delta H^\circ - 297\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$SO_2 + {}^1/{}_2O_2 \longrightarrow SO_3;\ \Delta H^\circ - 9{,}8\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$SO_3 + H_2O\ (\text{в } 98\%\ H_2SO_4) \longrightarrow H_2SO_4;\ \Delta H^\circ - 130\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Например, окисление серы до SO_3 высвобождает $4 \cdot 10^9$ Дж/т H_2SO_4, из которых примерно 3 ГДж можно поставлять как энергию в виде пара, а большая часть остатка используется для нужд теплоснабжения в окрестностях предприятия. Завод, производящий в сутки 750 т H_2SO_4, выделяет около 25 МВт побочной тепловой энергии, эквивалентной ~7 МВт электроэнергии (если пар использовать для работы генераторов). Эффективная утилизация этой энергии — важный фактор уменьшения цены серной кислоты, которая остается довольно низкой, несмотря на инфляцию.

В соответствии с экологическим законодательством США содержание соединений серы в выбросах (SO_2 и устойчивый туман H_2SO_4) не должно превышать 0,3% от количества сжигаемой серы (в Великобритании 0,5%). Несмотря на это из-за большого объема промышленности огромные количества неконвертированного SO_2 поступают в атмосферу каждый год (при допустимых 0,3% от $145 \cdot 10^6$ т $\cdot$ (64/98) = 284 000 т SO_2 в год). Для характеристики эффективности процесса можно указать, что его вклад в глобальное загрязнение окружающей среды составляет только ~780 т SO_2 в день, что немного по сравнению с другими источниками данного загрязнителя (с. 52).

Применение H_2SO_4 меняется от страны к стране и от десятилетия к десятилетию. В США в настоящее время главная область потребления H_2SO_4 — производство удобрений (70%), за ним следуют химическое производство, металлургия, очистка нефти (~5% в каждой области). В Великобритании распределение потребления по отраслям иное: только 30% производимой H_2SO_4 используется в производстве удобрений, зато 18% идет на краски, пигменты и полупродукты производства красителей, 16% на химическое производство, 12% на получение мыла и моющих средств, 10% на производство натуральных и искусственных волокон и 2,5% применяется в металлургии.

проницаемостью и очень высокой электропроводностью, которая обусловлена ионной автодиссоциацией (автопротолизом) соединения, а также эстафетным механизмом проводимости с переносом протона, обеспечивающим протекание электрического тока через вязкую жидкость с большим числом водородных связей. Например, при 25 °С значения ионной проводимости для $H_3SO_4^+$ и HSO_4^- составляют 220 и 150 соответственно, в то время как для Na^+ и K^+, проводимость которых контролируется вязкостью, только 3–5. Таким образом, безводная H_2SO_4 во многом похожа на H_3PO_4 (т. 1, с. 483), но равновесие в H_2SO_4 достигается значительно быстрее (почти мгновенно):

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

$$K_s(25\ °C) = [H_3SO_4^+][HSO_4^-] = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$$

Эта величина сравнивается с данными для других кислот и протоносодержащих жидкостей в табл. 15.21 [191]. Ионное произведение автопротолиза для H_2SO_4 в 10^{10} раз больше, чем для воды, и уступает только аналогичным величинам для безводных H_3PO_4 и $[HBF_3(OH)]$ (т. 1, с. 191). Помимо автопротолиза H_2SO_4 подвергается ионной автодегидратации:

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HS_2O_7^-;$$

$$K_{\text{дегидр}}(25\ °C)\ 5{,}1 \cdot 10^{-5}$$

Таблица 15.20. Некоторые физические свойства безводных H_2SO_4 и D_2SO_4 [а)]

Свойство	H_2SO_4	D_2SO_4
Т. пл., °С	10,371	14,35
Т. кип., °С	~300 (разл.)	–
Плотность (25 °С), г · см$^{-3}$	1,8267	1,8572
Вязкость (25 °С), сантипуаз	24,55	24,88
Диэлектрическая проницаемость ε	100	–
Удельная электропроводность κ (25 °С) Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$	$1{,}0439 \cdot 10^{-2}$	$0{,}2832 \cdot 10^{-2}$

а) В газовой фазе H_2SO_4 и D_2SO_4 существуют в конформации с симметрией C_2 и межатомными расстояниями O–H 0,097 нм, S–OH 0,1574 нм, S–O 0,1422 нм; определены также различные валентные и диэдральные углы и рассчитан дипольный момент молекулы, равный 2,73 Д [187].

Таблица 15.21. Константы автопротолиза при 25 °С

Соединение	$-\lg K_s$	Соединение	$-\lg K_s$	Соединение	$-\lg K_s$
$HBF_3(OH)$	~−1	HCO_2H	6,2	H_2O_2	12
H_3PO_4	~2	HF	9,7	H_2O	14,0
H_2SO_4	3,6	$MeCO_2H$	12,6	D_2O	14,8
D_2SO_4	4,3	EtOH	18,9	NH_3	29,8

Это обусловлено первичной диссоциацией H_2SO_4 на H_2O и SO_3, которые затем реагируют с H_2SO_4 следующим образом:

$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$K_{H_2O}\ (25\ °C) = [H_3O^+][HSO_4^-]/[H_2O] \approx 1$$

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2S_2O_7$$

$$H_2S_2O_7 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HS_2O_7^-$$

$$K_{H_2S_2O_7}\ (25\ °C) = [H_3SO_4^+][HS_2O_7^-]/[H_2S_2O_7] = 1,4 \cdot 10^{-2}$$

Понятно, что «чистая» безводная серная кислота в жидкой фазе — это далеко не индивидуальное вещество, а смесь, в которой устанавливается динамическое равновесие, включающее по меньшей мере семь вполне определенных частиц. Концентрация продуктов автодиссоциации в H_2SO_4 и D_2SO_4 при 25 °С (выраженная в миллимолях растворенного вещества на 1 кг растворителя, т.е. миллимоляльность) такова:

HSO_4^-	$H_3SO_4^+$	H_3O^+	$HS_2O_7^-$	$H_2S_2O_7$	H_2O	Сумма
15,0	11,3	8,0	4,4	3,6	0,1	42,2
DSO_4^-	$D_3SO_4^+$	D_3O^+	$DS_2O_7^-$	$D_2S_2O_7$	D_2O	Сумма
11,2	4,1	11,2	4,9	7,1	0,6	39,1

Поскольку молекулярная масса H_2SO_4 равна 98,078, 1 кг содержит 10,196 моль; следовательно, преобладающие ионы присутствуют в количестве около 1 ммоль на моль H_2SO_4 и суммарная концентрация ионных частиц в равновесном состоянии по отношению к исходной кислоте составляет 4,16 ммоль/моль. Многие физические и химические свойства безводной H_2SO_4 как неводного растворителя обусловлены этими равновесиями.

В серной кислоте, выступающей в роли сольвосистемы, соединения, которые повышают концентрацию сольво-иона HSO_4^-, считаются основаниями, а те, которые повышают концентрацию иона $H_3SO_4^+$, — кислотами (т. 1, с. 398). Осно́вные растворы могут образоваться несколькими способами, типичные примеры таковы:

а) Растворение гидросульфатов металлов:

$$KHSO_4 \xrightarrow{H_2SO_4} K^+ + HSO_4^-$$

б) Сольволиз солей кислот, более слабых, чем H_2SO_4:

$$KNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow K^+ + HSO_4^- + HNO_3$$

$$NH_4ClO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow NH_4^+ + HSO_4^- + HClO_4$$

в) Протонирование соединений с неподеленной парой электронов:

$$H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$Me_2CO + H_2SO_4 \longrightarrow Me_2COH^+ + HSO_4^-$$

$$MeCOOH + H_2SO_4 \longrightarrow MeC(OH)_2^+ + HSO_4^-$$

г) Реакции дегидратации:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

$$N_2O_5 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2NO_2^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

Реакция с HNO_3 протекает количественно, и присутствие в растворах HNO_3, MNO_3 и N_2O_5 в H_2SO_4 катиона нитроила NO_2^+ в высокой концентрации позволяет объяснить детали механизма нитрования ароматических углеводородов с помощью этих растворов.

Поскольку сама H_2SO_4 обладает высокой кислотностью, большинство электролитов, растворенных в ней, действуют как основания, и лишь немногие кислоты (доноры протонов) известны для этой сольвосистемы. Как уже отмечалось выше, $H_2S_2O_7$ действует как донор протонов по отношению к H_2SO_4, и HSO_3F также является слабой кислотой:

$$HSO_3F + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + SO_3F^-$$

Одна из немногих сильных кислот (в этой сольвосистеме) — тетра(гидросульфато)борат водорода; его растворы можно получить растворением борной кислоты в олеуме:

$$B(OH)_3 + 3H_2S_2O_7 \longrightarrow H_3SO_4^+ + [B(HSO_4)_4]^- + H_2SO_4$$

Другие сильные кислоты — это $H_2Sn(HSO_4)_6$ и $H_2Pb(HSO_4)_6$.

Серная кислота образует соли (сульфаты и гидросульфаты) со многими металлами. Часто они очень устойчивы, и фактически они являются наиболее важными минералами некоторых наиболее электроположительных элементов. Свойства этих солей рассмотрены в разделах, посвященных соответствующим металлам. Сульфаты могут быть получены следующими способами:

а) химическое растворение металлов (например, Fe) в водном растворе H_2SO_4;
б) нейтрализация H_2SO_4 в водном растворе оксидами или гидроксидами металлов (например, MOH);
в) разложение солей летучих кислот (например, карбонатов) водной H_2SO_4;
г) обменная реакция между растворимым сульфатом и растворимой солью металла, нерастворимый сульфат которого хотят получить (например, $BaSO_4$);
д) окисление сульфидов и сульфитов металлов.

Сульфат-ион имеет тетраэдрическую форму (S–O 0,149 нм) и может действовать как монодентатный, бидентатный (хелатирующий) или мостиковый лиганд. Примеры приведены на рис. 15.29. Для исследования удобно использовать метод колебательной спектроскопии, поскольку последовательное изменение локальной симметрии группы SO_4 от T_d до C_{3v} и в конечном счете до C_{2v} увеличивает число колебаниий, активных в инфракрасной области, от 2 до 6 и 8 соответственно, и число колебаний, активных в спектре комбинационного рассеяния, от 4 до 6 и 9 [193]. (Эффекты симметрии кристаллов и перекрывания полос поглощения усложняют анализ, но правильные выводы часто все-таки возможны.)

Пáры тетраэдров SO_4, соединенных вершинами, обнаружены в дисульфатах $S_2O_7^{2-}$ (S–O_μ–S 124°, S–O_μ 0,1645 нм, S–O_t 0,144 нм); их получают термической дегидратацией $MHSO_4$. Известны также трисульфат-ион $S_3O_{10}^{2-}$ и пентасульфат-ион, $S_5O_{16}^{2-}$, в структуре которого обнаружено чередование по длине расстояний S–O и очень длинные расстояния O–S до почти плоских концевых групп SO_3:

Рис. 15.29. Примеры SO_4^{2-} в роли лиганда

Пероксосерные кислоты H_2SO_5 и $H_2S_2O_8$

Безводная пероксомоносерная кислота (кислота Каро) может быть получена реакцией хлорсульфоновой кислоты с безводным H_2O_2:

$$HOOH + ClSO_2(OH) \longrightarrow HOOSO_2(OH) + HCl$$

Она бесцветна, прекрасно кристаллизуется и плавится при 45 °С, но требует осторожности в обращении из-за опасности взрыва. Ее можно также получить действием концентрированной H_2SO_4 на пероксодисульфаты, и она образуется как побочный продукт при получении $H_2S_2O_8$ электролизом водной H_2SO_4 (Н. Каро, 1898 г.). Ее соли, которые лучше называть триоксопероксосульфатами(2–), чем монопероксосульфатами [194], неустойчивы и малоприменимы, за исключением процесса образования H_2O_2 в ходе разложения пероксосульфата. Строение аниона $[HOOSO_3]^-$, который является активной частью кислоты Каро, было определено рентгеноструктурным анализом гидратированной соли состава $KHSO_5 \cdot H_2O$; некоторые параметры таковы: O–O 0,1400 нм; $S–O_2$ 0,1632 нм; $S–O_t$ 0,1435–0,1444 нм, угол O–O–S 109,4° [195].

Пероксодисерная кислота $H_2S_2O_8$ представляет собой бесцветное твердое вещество (т. пл. 65 °С, с разложением). Кислота смешивается с водой в любом соотношении, и ее наиболее важные соли $(NH_4)_2S_2O_8$ и $K_2S_2O_8$ тоже хорошо растворимы. Эти соли легче получить, чем кислоту, и обе они производятся в промышленном масштабе анодным окислением соответствующих сульфатов при тщательно контролируемых условиях (высокая плотность тока, температура не выше 30 °С, гладкие платиновые электроды, защищенный катод). Структура пероксодисульфат-иона (сейчас предпочтительно называть его гексаоксо-μ-пероксодисульфат(2–)-ионом [194] отвечает формуле $O_3SOOSO_3^{2-}$ с межатомными расстояниями O–O 0,131 нм и S–O 0,150 нм. Эти соединения применяют как окислители и отбеливатели. Как видно из табл.15.19, стандартный потенциал для пары $S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$ равен 2,123 В, а $E°(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})$ имеет практически такое же значение (2,010 В). Эти потенциалы имеют большее положительное значение, чем любые другие пары в водной среде, за исключением $H_2N_2O_2$, $2H^+/N_2$, $2H_2O$ (2,85 В), $F_2/2F^-$ (2,87 В) и $F_2,2H^+/2HF(aq)$ (3,06 В) — см. также O(г), $2H^+/H_2O$ (2,42 В), OH, H^+/H_2O (2,8 В).

Тиосерная кислота $H_2S_2O_3$

Попытки получить тиосерную кислоту подкислением устойчивых тиосульфатов несомненно безуспешны из-за быстрого разложения свободной кислоты в присутствии воды. Протекающая реакция исключительно сложна, зависит от условий проведения и сопровождается многочисленными окислительно-восстановительными взаимодействиями между продуктами, которые могут содержать серу (в частности, *цикло*-S_6), SO_2, H_2S, H_2S_n, H_2SO_4 и различные политионаты. В отсутствие воды, однако, эти реакции подавлены и сама кислота более устойчива: она разлагается количественно ниже 0 °С в соответствии с реакцией:

$$H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S + SO_3$$

(ср. с аналогичным разложением H_2SO_4 до H_2O и SO_3 при температуре выше точки кипения (~300 °С)). Успешные синтезы в безводной среде были проведены М. Шмидтом и его сотрудниками в 1959–1961 гг., а именно:

$$H_2S + SO_3 \xrightarrow{Et_2O,\ -78\,°C} H_2S_2O_3 \cdot nEt_2O$$

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl \xrightarrow{Et_2O,\ -78\,°C} 2NaCl + H_2S_2O_3 \cdot 2Et_2O$$

$$HSO_3Cl + H_2S \xrightarrow[\text{низкая температура}]{\text{без растворителя}} HCl + H_2S_2O_3$$

(без растворителя)

Соединение стехиометрических количеств H_2S и SO_3 при низкой температуре дает белый кристаллический аддукт $H_2S \cdot SO_3$, который является изомером тиосерной кислоты.

В отличие от свободной кислоты устойчивые соли-тиосульфаты могут быть легко получены взаимодействием H_2S и сульфитов в водном растворе:

$$2HS^- + 4HSO_3^- \longrightarrow 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O$$

Сначала реакция протекает с образованием элементарной серы, которая затем приходит в равновесие с избытком HSO_3^-, образуя продукт [196]:

$$2HS^- + HSO_3^- \longrightarrow 3S + 3OH^-$$

$$3S + 3HSO_3^- \longrightarrow 3S_2O_3^{2-} + 3H^+$$

В соответствии с этой схемой эксперименты с использованием HS^-, меченого радиоактивным изотопом ^{35}S (с. 20), показали, что кислотный гидролиз $S_2O_3^{2-}$ дает элементарную серу, в которой собирается две трети радиоактивной серы. Тиосульфат можно также получить кипячением водного

раствора сульфита или гидросульфита металла с порошком серы в соответствии со стехиометрией:

$$Na_2SO_3 + {}^1/_8S_8 \xrightarrow{H_2O,\,100\,^\circ C} Na_2S_2O_3$$

Окисление на воздухе полисульфидов — альтернативный способ получения тиосульфата в промышленности:

$$Na_2S_5 + {}^3/_2O_2 \longrightarrow Na_2S_2O_3 + {}^3/_xS_x$$

$$CaS_2 + {}^3/_2O_2 \longrightarrow CaS_2O_3$$

Тиосульфат-ион очень похож по структуре на сульфат-ион и может действовать как монодентатный η^1-S-лиганд, моногапто-бидентатный мостиковый лиганд (μ,η^1-S) или дигапто-хелатный η^2-S,O-лиганд, как это показано на рис. 15.30 [197].

Гидратированный тиосульфат натрия (гипосульфит) состава $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ образует большие бесцветные, прозрачные кристаллы (т. пл. 48,5 °С); он хорошо растворим в воде и используется в фотографии («фиксаж») для растворения (за счет комплексообразования) непрореагировавшего AgBr в фотоэмульсии:

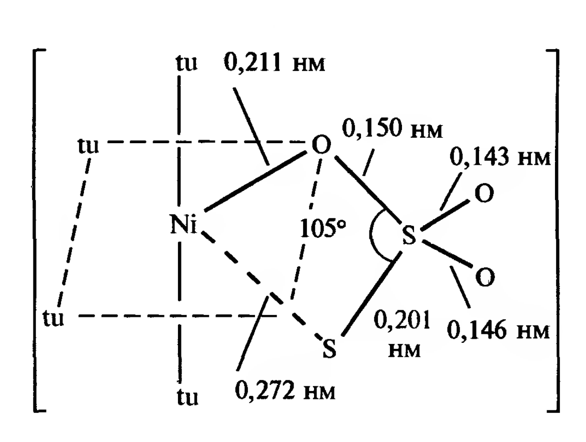
$$AgBr(кр) + 3Na_2S_2O_3(aq) \longrightarrow Na_5[Ag(S_2O_3)_3](aq) + NaBr(aq)$$

Тиосульфат-ион — восстановитель умеренной силы, как это показывают данные для пары

$$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-};\quad E^\circ = 0{,}169\ В$$

Количественное окисление $S_2O_3^{2-}$ с помощью I_2 с образованием тетратионата и иодида служит осно-

а Некоординированный



б Монодентатный (η^1-S), атомы S^{VI} не копланарны группе $\{PdN_2S_2\}$

в Моногапто-бидентатный мостиковый (μ,η^1-S)

г Дигапто-бидентатный хелатный (η^2-S,O)

Рис. 15.30. Строение тиосульфат-иона и разнообразные способы его координации: некоординированный ион $S_2O_3^{2-}$ (*а*); монодентатный (η^1-S) в анионе оранжевого комплекса $[Pd^{II}(en)_2][Pd^{II}(en)(S_2O_3)_2]$ (*б*); моногапто-бидентатный мостиковый (μ,η^1-S) в полимерном анионе светло-фиолетового комплекса меди состава $Na_4[Cu^{II}(NH_3)_4][Cu^I(S_2O_3)_2]_2$ (*в*) и дигапто-хелатный (η^2-S,O) в комплексе никеля с тиомочевиной (tu) $[Ni(S_2O_3)(tu)_4] \cdot H_2O$ (*г*)

вой иодометрического титрования в объемном химическом анализе:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Более сильные окислители превращают тиосульфаты в сульфаты, например:

$$S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow 2HSO_4^- + 8H^+ + 8Cl^-$$

На этой реакции основано применение тиосульфатов в качестве «антихлора» в процессах отбеливания, где они служат для удаления избытка Cl_2 из волокон. Бром, будучи промежуточным по свойствам между хлором и иодом, может заставлять $S_2O_3^{2-}$ отдавать 1 или 8 электронов в зависимости от условий процесса. Например, в забавном и поучительном эксперименте, если оттитровать концентрированный водный раствор тиосульфата бромом, а потом повторить титрование, предварительно разбавив растворы тиосульфата и брома в 100 раз, обнаружится, что титр тиосульфатного раствора возрастает точно в 8 раз.

Дитионовая кислота $H_2S_2O_6$

В дитионовой кислоте и дитионат-ионе $S_2O_6^{2-}$ степень окисления двух атомов серы уменьшается с VI до V за счет образования связи S–S (см. табл. 15.18, с. 58). Свободная кислота в чистом виде не получена, однако можно приготовить ее довольно концентрированные водные растворы, обрабатывая дитионат бария стехиометрическим количеством серной кислоты:

$$BaS_2O_6(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow H_2S_2O_6(aq) + BaSO_4\downarrow$$

Кристаллические дитионаты термически устойчивы при температуре выше комнатной (например, $K_2S_2O_6$ разлагается при 258 °C до K_2SO_4 и SO_2). Обычно их получают окислением соответствующих сульфитов. В промышленных условиях водные растворы SO_2 окисляют с помощью суспензии гидратированного MnO_2 или Fe_2O_3:

$$2MnO_2 + 3SO_2 \xrightarrow{\text{вода, 0 °C}} MnSO_4 + MnS_2O_6$$

$$Fe_2O_3 + 3SO_2 \xrightarrow{\text{вода}} \{Fe_2^{III}(SO_3)_3\} \longrightarrow Fe^{II}SO_3 + Fe^{II}S_2O_6$$

Все дитионаты хорошо растворимы в воде и могут быть получены обычными реакциями обмена. Например, добавление избытка ионов Ba^{II} к раствору дитионата марганца(II) (см. выше) ведет к осаждению $BaSO_4$, после чего можно вести кристаллизацию $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$. Ион $[O_3SSO_3]^{2-}$ в $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ центросимметричный (заторможенная или шахматная конформация) с симметрией D_{3d}, но в безводной соли калия часть ионов $S_2O_6^{2-}$ имеет почти заслоненную конфигурацию групп SO_3 (D_{3h}). Геометрические параметры ничем не примечательны: S–S 0,215 нм, S–O 0,143 нм, угол S–S–O 103°. В интересной реакции между дибензолхромом(0) и сухим, очищенным от кислорода SO_2 в среде толуола образуется красный осадок, который постепенно превращается в черный. Так получается неожиданный продукт состава $[(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2Cr]_2[S_4O_{10}]$, который содержит двухзарядный анион $[S_4O_{10}]^{2-}$, образованный координацией двух молекул SO_2 к дитионат-иону: $[(O_2S{\rightarrow}OS(O)_2{-}S(O)_2O{\leftarrow}SO_2]^{2-}$ с межатомными расстояниями S–S 0,2218 нм, S→O 0,2433 нм и углом S→O–S 129,3° [198].

Дитионаты относительно устойчивы к окислению в растворе, хотя сильные окислители, такие как галогены, дихромат-ион и перманганат-ион, окисляют их до сульфатов. Сильные восстановители (например, амальгама натрия Na/Hg) восстанавливают дитионаты до сульфитов и дитионитов $S_2O_4^{2-}$. В нейтральных и слабокислых растворах дитиониты сами разлагаются (причем ход процесса зависит от pH) до тиосульфатов ($S_2O_3^{2-}$), сульфитов (SO_3^{2-}), сульфидов (S^{2-}) и т.д. Эти продукты и продукты реакций дитионитов с политионатами ($S_nO_6^{2-}$, $n = 3$–5) были изучены методом ионообменной хроматографии [199]:

$$S_2O_4^{2-} + S_nO_6^{2-} + 2H_2O \longrightarrow S_2O_3^{2-} + S_{n-3}SO_3^{2-} + 4H^+ + 2SO_3^{2-}$$

Политионовые кислоты $H_2S_nO_6$

Многочисленные кислоты и соли этой группы имеют почтенную историю, а химия систем, в которых они существуют, восходит к исследованиям Джона Дальтона, посвященным поведению H_2S в водных растворах SO_2 (1808 г.). Такие растворы сейчас носят имя Г. Вакенродера (жидкость Вакенродера), который провел их систематическое изучение (1846 г.). В течение последующих 60–80 лет

исследования показали присутствие многочисленных ионов, в частности тетратионат- и пентатионат-ионов ($S_4O_6^{2-}$ и $S_5O_6^{2-}$ соответственно). В последние несколько десятилетий в результате работ Г. Шмидта и других ученых в Германии сформировалось новое представление: как H_2S может реагировать с SO_3 или HSO_3Cl, образуя тиосерную кислоту $H_2S_2O_3$ (с. 65), так же в аналогичной реакции с H_2S_2 образуется «дисульфанмоносульфоновая кислота» HS_2SO_3H; подобным образом полисульфаны H_2S_n ($n = 2$–6) дают HS_nSO_3H. Реакции с обоих концов полисульфановой цепи приводят к образованию «полисульфандисульфоновых кислот» $HO_3SS_nSO_3H$, которые чаще назвают политионовыми кислотами ($H_2S_{n+2}O_6$). Известно много способов синтеза этих кислот, однако механизм реакций остается неясным ввиду большого числа одновременно протекающих и конкурирующих реакций окисления-восстановления, катенации и диспропорционирования. Типичные примеры таковы:

а) Взаимодействие H_2S и SO_2 в растворе Вакенродера (см. выше).

б) Реакции хлорсульфанов с HSO_3^- или $HS_2O_3^-$, например:

$$SCl_2 + 2HSO_3^- \longrightarrow [O_3SSSO_3]^{2-} + 2HCl$$

$$S_2Cl_2 + 2HSO_3^- \longrightarrow [O_3SS_2SO_3]^{2-} + 2HCl$$

$$SCl_2 + 2HS_2O_3^- \longrightarrow [O_3SS_3SO_3]^{2-} + 2HCl \text{ и т.д.}$$

в) Окисление тиосульфатов мягкими окислителями (с. 67), такими как I_2, Cu^{II}, $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2.

г) Специальные методы синтеза, отмеченные далее.

Тритионат натрия $Na_2S_3O_6$ можно получить окислением тиосульфата холодным раствором H_2O_2:

$$2Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 \longrightarrow Na_2S_3O_6 + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

Калийную (но не натриевую) соль получают по странной реакции SO_2 с тиосульфатом в водном растворе. Водные растворы кислоты $H_2S_3O_6$ можно получить из $K_2S_3O_6$ путем обработки винной или хлорной кислотой.

Тетратионат натрия (и калия) $M_2S_4O_6$, может быть получен окислением тиосульфата с помощью I_2 (с. 67), а сама кислота в свободном состоянии (в водном растворе) получается при добавлении стехиометрического количества винной кислоты.

Пентатионат калия $K_2S_5O_6$ можно получить добавлением ацетата калия к жидкости Вакенродера, а раствор кислоты $H_2S_5O_6$ образуется при последующем добавлении винной кислоты.

Гексатионат калия $K_2S_6O_6$ лучше всего синтезировать действием KNO_2 на $K_2S_2O_3$ в концентрированной HCl при низких температурах, хотя гексатионат-ион присутствует также в жидкости Вакенродера.

Безводные политионовые кислоты могут быть получены в эфирном растворе следующими тремя общими способами:

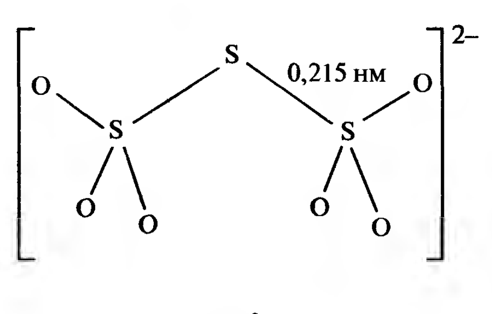
$$HS_nSO_3H + SO_3 \longrightarrow H_2S_{n+2}O_6 \quad (n + 2 = 3, 4, 5, 6, 7, 8)$$

$$H_2S_n + 2SO_3 \longrightarrow H_2S_{n+2}O_6 \quad (n + 2 = 3, 4, 5, 6, 7, 8)$$

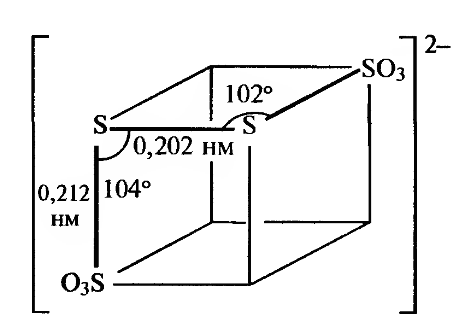
$$2HS_nSO_3H + I_2 \longrightarrow H_2S_{2n+2}O_6 + 2HI \quad (2n + 2 = 4, 6, 8, 10, 12, 14)$$

Строение тритионат-иона (в $K_2S_3O_6$) показано на рис. 15.31,*а* и не требует особых комментариев (ср. с дисульфат-ионом $O_3SOSO_3^{2-}$, с. 64). Тетратионат-ион (в $BaS_4O_6 \cdot 2H_2O$ и $Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$) имеет конфигурацию, показанную на рис. 15.31,*б*, с диэдральным углом, близким к 90°, и небольшим, но заметным чередованием по длине расстояний S–S. Пентатионат-ион в $BaS_5O_6 \cdot 2H_2O$ имеет *цис*-конфигурацию, в которой фрагмент S_5 можно рассматривать как часть цикла S_8 (с. 13), из которого удалены три соседних атома серы (рис. 15.31,*в*). В то же время в калийной соли $K_2S_5O_6 \cdot {}^3/_2H_2O$ пентатионат-ион принимает *транс*-конфигурацию, в которой две концевые группы SO_3 расположены с противоположных сторон центрального плоского фрагмента S_3 (рис. 15.31,*г*).

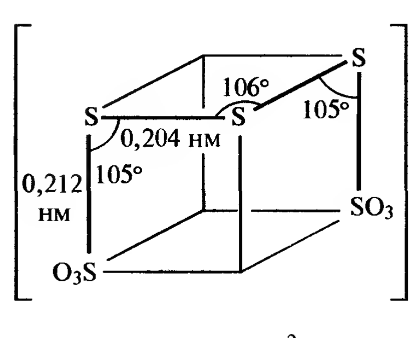
Эти структурные отличия сохраняются и в соединениях селена и теллура $O_3SSSeSSO_3^{2-}$ и $O_3SSTeSSO_3^{2-}$: в двухводной бариевой соли *цис*-конфигурация, а в калиевой соли (полугидрате) — *транс*-конфигурация [200]. Для гексатионат-иона $S_6O_6^{2-}$ возможно существование трех ротамерных форм: вытянутый *транс-транс*-изомер, похожий на спиральные цепочки волокнистой серы (с. 18), существует в соли катиона *транс*-$[Co^{III}(en)_2Cl_2]^+$ (рис. 15.31,*д*), в то время как *цис-цис*-форма (аналогичная *цикло*-S_8) найдена в солях калия-бария (рис. 15.31,*е*); *цис-транс* изомер $S_6O_6^{2-}$ пока еще никем не наблюдался в кристаллах, но предполо-



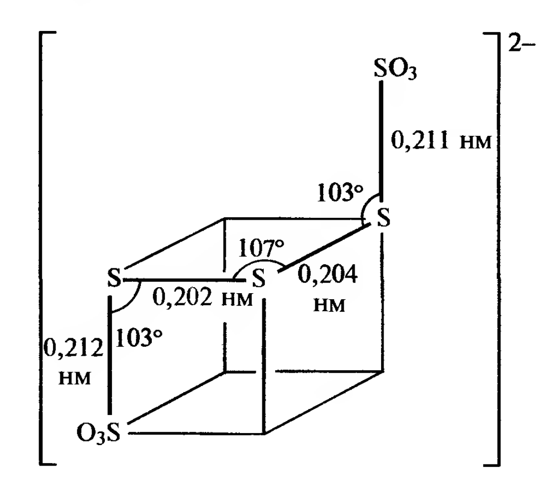
а $S_3O_6^{2-}$



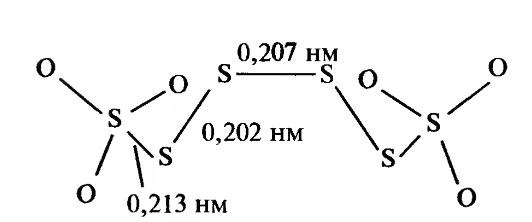
б $S_4O_6^{2-}$



в цис-$S_5O_6^{2-}$



г транс-$S_5O_6^{2-}$



0,206 нм
S — S
0,204 нм
S S
0,212 нм
O S O
O S O

O S — S O
O S 105° 107° S
S — S O
O O

S 110° O O
O 101° S S S
O O 109° 100°
S O

д транс-транс-$S_6O_6^{2-}$ (вверху — перпендикулярно оси второго порядка, внизу — вдоль оси второго порядка)

е цис-цис-$S_6O_6^{2-}$ (вверху — перпендикулярно оси второго порядка, внизу — вдоль оси второго порядка)

Рис. 15.31. Строение некоторых политионат-ионов [200]

жительно существует в равновесии с двумя другими формами в растворе, поскольку энергетический барьер для процесса вращения вокруг связей S–S составляет всего 40 кДж · моль$^{-1}$.

Сернистая кислота H_2SO_3

Сернистая кислота никогда не была получена в чистом виде, хотя недавно она была обнаружена в

газовой фазе с помощью масс-спектрометрии (метод нейтрализации–реионизации — NRMS) после диссоциативной ионизации (70 эВ) или диэтилсульфита, или этансульфоновой кислоты [201].

$$\{(EtO)_2SO^{\bullet}\}^+ \xrightarrow{-2C_2H_4} \{(HO)_2SO^{\bullet}\}^+$$
$$\{EtSO_2OH^{\bullet}\}^+ \xrightarrow{-C_2H_4} \{(HO)_2SO^{\bullet}\}^+ \xrightarrow{NRMS} H_2SO_3$$

Экспериментальные данные были подтверждены расчетами *ab initio* высокого уровня. Неионизированная кислота в водном растворе SO_2 существует в очень низких концентрациях (если вообще существует), однако ее соли — сульфиты — вполне устойчивы и многие из них известны в кристаллической форме; второй ряд солей, гидросульфиты (HSO_3^-), существуют в растворах. По результатам спектроскопических исследований водных растворов SO_2 предполагается, что в них преобладают различные гидраты $SO_2 \cdot nH_2O$; в зависимости от концентрации, температуры и pH присутствующие в растворе ионы — это H_3O^+, HSO_3^- и $S_2O_5^{2-}$ вместе со следами SO_3^{2-}. Недиссоциированная кислота H_2SO_3 не была обнаружена:

$$SO_2 \cdot nH_2O \rightleftharpoons H_2SO_3(aq); \quad K \ll 10^{-9}$$

Первую константу диссоциации для «сернистой кислоты» в водном растворе определяют так:

$$SO_2 \cdot nH_2O \xrightleftharpoons{H_2O} H_3O^+(aq) + HSO_3^-(aq);$$
$$K_1(25\ °C) = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$$

где

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HSO_3^-]}{[\text{весь растворенный } SO_2] - [HSO_3^-] - [SO_3^{2-}]}$$

Вторая константа диссоциации рассчитывается по уравнению:

$$HSO_3^-(aq) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_3^{2-}(aq);$$

$$K_2(25\ °C) = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = [H_3O^+][SO_3^{2-}]/[HSO_3^-]$$

Большинство сульфитов (за исключением производных щелочных металлов и аммония) практически нерастворимы; как сказано выше, такие растворы содержат преимущественно ион HSO_3^-, но попытки выделить M^IHSO_3 приводят к дисульфитам (с. 71) за счет «дегидратации»:

$$2HSO_3^- \rightleftharpoons S_2O_5^{2-} + H_2O$$

Только с крупными катионами, такими как Rb, Cs и NR_4 (R = Et, Bu^n, *н*-пентил) становится возможным выделение твердых гидросульфитов $MHSO_3$ [202].

Сульфит-ион SO_3^{2-} имеет пирамидальную форму (симметрия C_{3v}): угол O–S–O 106°, расстояние S–O 0,151 нм. Оказалось, что гидросульфит-ион также имеет симметрию C_{3v}, как в твердом состоянии, так и в растворе, т.е. протонируется атом S, а не O и образуется $H{-}SO_3^-$, а не $HO{-}SO_2^-$ (симметрия C_s). Однако недавние исследования методом ЯМР на ядрах ^{17}O показали, что в растворе существует динамическое равновесие между двумя изомерами: $H{-}SO_3^- \rightleftharpoons HO{-}SO_2^-$ [203]. Сульфит-ион также координируется через атом S в комплексах переходных металлов, например $[Pd(NH_3)_3(\eta^1\text{-}SO_3)]$, *цис*- и *транс*-$[Pt(NH_3)_2(\eta^1\text{-}SO_3)_2]^{2-}$. Гидросульфитный комплекс *транс*-$[Ru^{II}(NH_3)_4(SO_3H)_2]$ тоже содержит лиганды, связанные через атомы серы, что подразумевает 1,2-сдвиг протона с образованием $M\{SO_2(OH)\}$ [204].

Сульфиты и гидросульфиты — восстановители умеренной силы (с. 59) и в зависимости от условий окисляются до дитионатов или до сульфатов. Реакция с иодом протекает количественно и применяется в объемном анализе:

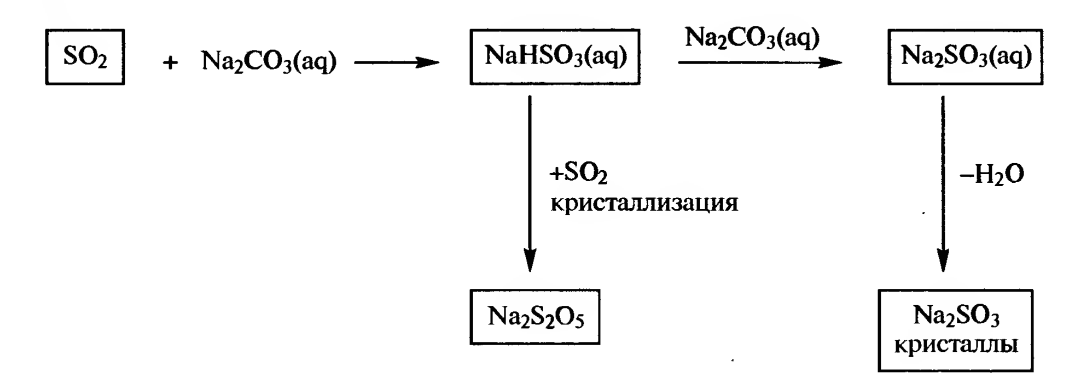
$$HSO_3^- + I_2 + H_2O \longrightarrow HSO_4^- + 2H^- + 2I^-$$

В то же время в присутствии сильных восстановителей сульфиты могут вести себя как окислители; так, амальгама натрия превращает их в дитиониты, а формиаты, окисляясь до оксалатов, превращают сульфиты в тиосульфаты:

$$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2Na/Hg \longrightarrow S_2O_4^{2-} + 4OH^- + 2Na^+$$

$$2SO_3^{2-} + 4HCO_2^- \longrightarrow SSO_3^{2-} + 2C_2O_4^{2-} + 2OH^- + H_2O$$

При восстановлении SO_3^{2-} и HSO_3^- элементарной серой также образуются тиосульфаты (с. 65), в то время как восстановление с помощью H_2S в жидкости Вакенродера (с. 67–68) дает политионаты. Отметим также, что сульфит-ион участвует в 6-электронной реакции сульфит-редуктазы: $SO_3^{2-} + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow S^{2-} + 3H_2O$; $E° = 0{,}380$ В. Фактически известно только три таких реакции 6-электронного восстановления во всей биологии; две другие — с нитрит-редуктазой ($NO_2^- + 7H^+ + 6e^- \longrightarrow NH_3 + 2H_2O$) и с нитрогеназой ($N_2 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow 2NH_3$).



В промышленности растворы гидросульфита натрия получают пропусканием SO_2 в растворы Na_2CO_3. Как показано на приведенной выше схеме, добавление еще одного эквивалента Na_2CO_3 позволяет получить кристаллический нормальный сульфит натрия, в то время как введение избытка SO_2 приводит к образованию дисульфита (см. следующий раздел).

Кристаллизация Na_2SO_3 при температуре выше 37 °C дает безводную соль, а ниже этой температуры получается $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$. Мировое производство безводной соли превышает 1 млн т в год; бóльшую часть ее потребляет целлюлозо-бумажная промышленность, другие области применения — удаление примеси кислорода при обработке воды для котлов, восстановитель в фотографии. Аналогичным образом $K_2SO_3 \cdot 2H_2O$ получают пропусканием SO_2 в водный раствор KOH до тех пор, пока проба раствора не станет нейтральной по фенолфталеину. Критическая оценка данных по растворимости дана в работе [205].

Дисернистая кислота $H_2S_2O_5$

Подобно «сернистой кислоте» дисернистая неизвестна ни в свободном состоянии, ни в растворе. Однако, как сказано в предыдущем разделе, ее соли легко получить из концентрированых растворов гидросульфитов: $2\,HSO_3^- \rightleftharpoons S_2O_5^{2-} + H_2O$. В отличие от дисульфатов (с. 64), дифосфатов (т. 1, с. 486) и т.д. дисульфиты образуются за счет формирования связи S–S. Как показано на рис. 15.32,*а*, эта связь S–S довольно длинная, а межатомные расстояния S–O обычные.

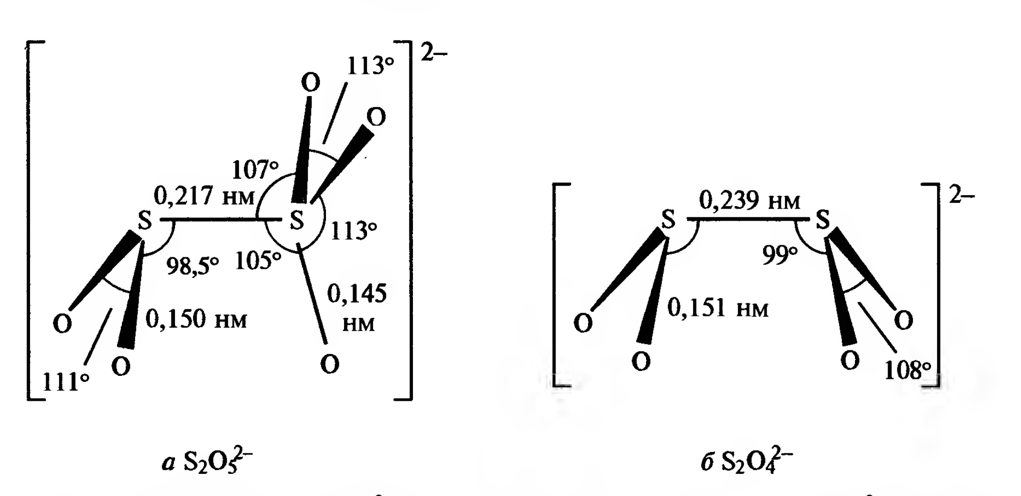
Подкисление растворов дисульфитов приводит к регенерации HSO_3^- и SO_2, и химические свойства $S_2O_5^{2-}$ в растворе практически такие же, как свойства сульфитов и гидросульфитов, несмотря на формальное присутствие S^{V} и S^{III} (а не S^{IV}) в твердом состоянии.

Дитионистая кислота $H_2S_2O_4$

Дитиониты $S_2O_4^{2-}$ вполне устойчивы в безводном состоянии, но в присутствии воды они диспропорционируют (медленно при pH ≥ 7, быстро в кислом растворе):

$$\overset{III}{2S_2O_4^{2-}} + H_2O \longrightarrow \overset{IV}{2HSO_3^-} + \overset{-II/VI}{SSO_3^{2-}}$$

Дитионистая кислота не существует в индивидуальном состоянии и вообще не обнаружена в вод-



а $S_2O_5^{2-}$ *б* $S_2O_4^{2-}$

Рис. 15.32. Строение дисульфит-иона $S_2O_5^{2-}$ в $(NH_4)_2S_2O_5$ (*а*) и дитионит-иона $S_2O_4^{2-}$ в $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ (*б*)

ном растворе. Дитионит натрия широко используется как промышленный восстановитель и может быть получен восстановлением сульфита цинковой пылью, амальгамой натрия или электролитически, например:

$$\overset{IV}{2HSO_3^-} + \overset{IV}{SO_2} \cdot nH_2O + 2Zn \longrightarrow \overset{IV}{ZnSO_3} + \overset{III}{ZnS_2O_4} + (n+2)H_2O$$

Дигидрат $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ можно осадить путем «высаливания» с помощью NaCl. Чтобы избежать обратного окисления, на всех стадиях процесса необходимо исключить контакт с воздухом и кислородом. Дитионит-ион также может быть получен в промышленном масштабе *in situ* по реакции между $NaHSO_3$ и $NaBH_4$ (т. 1, с. 164). Важнейшее применение дитионитов — в качестве восстановителей в крашении, отбеливание бумажной массы, соломы, глины, мыла и т.п. и в химических реакциях восстановления (см. далее). Мировое производство около 300 000 т в год.

Дитионит-ион обладает примечательной структурой с заслоненной конформацией и приблизительной симметрией C_{2v} (рис. 15.32,*б*). Необычно большое расстояние S–S (0,239 нм) и почти параллельные плоские фрагменты SO_2 (двугранный угол 30°) — тоже необычные особенности структуры этого иона. Исследования методам ЭПР показали присутствие ион-радикала $\cdot SO_2^-$ в растворе (~0,03%), что обусловлено существованием равновесия мономер — димер: $S_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2SO_2^-$. В соответствии с этим воздушное окисление щелочных растворов дитионитов при 30–60 °C имеет порядок реакции 0,5 по $S_2O_4^{2-}$. Кислотный гидролиз[1] (второго порядка по $S_2O_4^{2-}$) дает тиосульфат и гидросульфит, в то время как щелочной гидролиз ведет к образованию сульфита и сульфида:

$$2S_2O_4^{2-} + H_2O \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 2HSO_3^-$$

$$3Na_2S_2O_4 + 6NaOH \longrightarrow 5Na_2SO_3 + Na_2S + 3H_2O$$

Гидратированные дитиониты могут терять воду при осторожном нагревании, но при дальнейшем повышении температуры разлагаются сами безводные соли. Например, $Na_2S_2O_4$ быстро разлагается при 150 °C и бурно — при 190 °C:

$$2Na_2S_2O_4 \longrightarrow Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3 + SO_2$$

Дитиониты — сильные восстановители, они восстанавливают растворенный O_2, H_2O_2, I_2, IO_3^- и MnO_4^-. Подобным образом Cr^{VI} восстанавливается до Cr^{III} и TiO^{2+} до Ti^{III}. Ионы тяжелых металлов, такие как Cu^I, Ag^I, Pb^{II}, Sb^{III} и Bi^{III}, восстанавливаются до металлов. Многие из этих реакций применяются в процессах обработки воды и контроля за загрязнениями.

15.2.7. Соединения серы с азотом [206–210]

Исследование соединений серы с азотом — одна из наиболее активно развивающихся в настоящее время областей неорганической химии: получено множество новых циклических и ациклических соединений, которые имеют необычную структуру и порождают большие проблемы в применении к ним простой теории химической связи. В 1975 г. было обнаружено, что полимер $(SN)_x$ ведет себя как металл, электропроводность которого *повышается* с понижением температуры, и который становится сверхпроводником ниже 0,33 K. Это открытие вызвало огромный дополнительный интерес и побудило к дальнейшему росту активности ученых в области синтеза и структурной химии таких соединений. Это поле исследований не ново. Соединение S_4N_4 впервые было получено в неочищенном виде У. Грегори в 1835 г.[2], хотя стехиометрия и тетрамерная природа чистого соединения были установлены только в 1851 г. и в 1896 г. соответственно, а его циклическое, псевдокластерное строение выяснено лишь в 1944 г. [211].

Другие важные соединения со связями S–N, открытие которых датируется первой половиной XIX в., — это сульфаминовая кислота $H[H_2NSO_3]$, имидосульфоновая кислота $HSO_3N{=}NH$, сульфамид $SO_2(NH_2)_2$, нитрилтрисульфоновая кислота $N(HSO_3)_3$, гидроксонитрилсульфоновые кислоты $HSO_3NH(OH)$ и $(HSO_3)_2N(OH)$ и их многочисленные производные (с. 90–91).

Удобнее сначала рассмотреть бинарные нитриды серы S_xN_y, а потом родственные катионные и анионные частицы $S_xN_y^{n\pm}$. Затем обсудим имиды серы и другие циклические соединения серы с азотом, а после этого остановимся на производных

[1] Строго говоря, это реакции не гидролиза, а окислительно-восстановительные, а именно диспропорционирование. — *Прим. перев.*

[2] Дихлорид дисеры добавляли к водному раствору аммиака; выделялся желтый осадок серы, загрязненный S_4N_4 [*J. Pharm. Chim.*, **21**, 315 (1835)].

S–N–галоген и S–N–O. Некоторые соединения с изолированными связями S←N, S–N, S=N и S≡N уже упоминались в разделе, посвященном SF_4, например $F_4S{\leftarrow}NC_5H_5$, $F_5S{-}NF_2$, $F_2S{=}NCF_3$ и $F_3S{\equiv}N$ (с. 42). Однако многие соединения серы с азотом не отвечают простым диаграммам связей [212], а формальные степени окисления часто не только не помогают, но ведут к неверным выводам.

Азот и сера — соседи по диагонали в периодической системе, отсюда можно предположить, что у них одинаковые плотности электронного заряда в случае одинаковых координационных чисел (т. 1, с. 81). Кроме того, они имеют близкие значения электроотрицательности (N 3,0; S 2,5), причем эти параметры становятся еще более близкими, когда дополнительные группы, оттягивающие электроны, присоединяются к атомам серы. Таким образом, неудивительно ковалентное связывание в нециклических, циклических и полициклических молекулярных структурах.

Бинарные нитриды серы

Между нитридами серы и оксидами азота мало структурного сходства (т. 1, с. 414). Неустойчивость NS по сравнению с высокой стабильностью NO и скудные сведения о тионитрозильных комплексах уже обсуждались (т. 1, с. 423), как и различия между двухатомным O_2 и олигомерной или полимерной серой S_n. В этом разделе рассмотрены соединения S_4N_4, *цикло*-S_2N_2 и *катена*-$(SN)_x$ (полимер), а также *цикло*-S_4N_2, *бицикло*-$S_{11}N_2$ и высшие гомологи $S_{15}N_2$, $S_{16}N_2$, $S_{17}N_2$ и $S_{19}N_2$. Совсем недавно был синтезирован кристаллический S_5N_6 (первый бинарный нитрид серы, в котором больше атомов азота, чем серы). Изучены также короткоживущие радикалы $SN\cdot$ и $S_3N_3\cdot$.

а) *Тетранитрид тетрасеры* S_4N_4. Это наиболее легко получаемый нитрид серы, он служит исходным реагентом для получения многих соединений серы с азотом. Эти оранжево-желтые устойчивые на воздухе кристаллы[1] получают пропусканием газообразного аммиака в теплый раствор S_2Cl_2 (или SCl_2) в CCl_4 или бензоле; суммарная стехиометрия этой реакции с неясным пока механизмом такова:

$$6S_2Cl_2 + 16NH_3 \xrightarrow{50\,°C} S_4N_4 + 8S + 12NH_4Cl$$

$$6SCl_2 + 16NH_3 \longrightarrow S_4N_4 + 2S + 14NH_4Cl$$

По другому способу можно нагревать смесь NH_4Cl и S_2Cl_2 при 160 °C:

$$6S_2Cl_2 + 4NH_4Cl \xrightarrow{\text{выход } 26\%} S_4N_4 + 8S + 16HCl$$

Это соединение также получается в обратимой равновесной реакции серы с безводным жидким аммиаком:

$$10S + 4NH_3 \rightleftharpoons S_4N_4 + 6H_2S$$

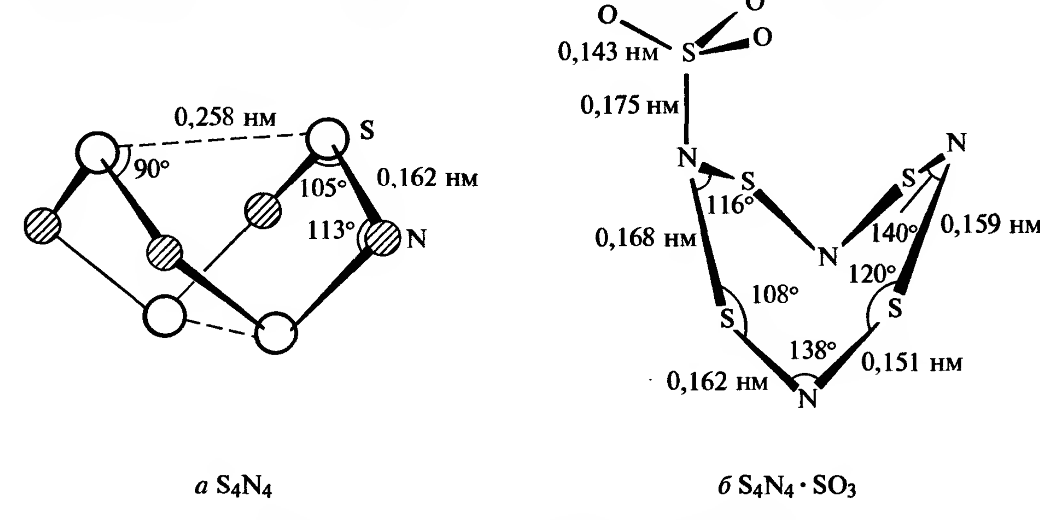
Конечно, H_2S далее реагирует с аммиаком, образуя сульфиды аммония, но реакцию можно провести в прямом направлении, добавляя (растворимый) AgI, чтобы осаждался сульфид серебра Ag_2S и получался NH_4I.

S_4N_4 кинетически устойчив на воздухе, но эндотермичен по отношению к простым веществам (сера, азот) ($\Delta H^\circ_{обр}$ 460 ± 8 кДж · моль$^{-1}$) и может взорваться при ударе или быстром нагревании. Это обусловлено устойчивостью элементарной серы и высокой энергией связи в молекуле N_2, а не слабостью связей S–N. При осторожном нагревании S_4N_4 плавится при 178,2 °C. Структура S_4N_4 (рис. 15.33,*а*) представляет собой восьмичленный цикл в предельной конфигурации «колыбели» (симметрия типа D_{2d}) и похожа на структуру As_4S_4 (т. 1, с. 539), но элементы 15 и 16-й групп меняются местами

Межатомное расстояние S—N равно 0,162 нм; оно существенно короче, чем сумма ковалентных радиусов (0,178 нм); это обстоятельство, а также равенство длин всех связей S–N в молекуле можно отнести на счет некоторой делокализации электронов в гетероцикле. Трансаннулярные расстояния S···S (0,258 нм) имеют промежуточное значение между длиной связи S–S (0,208 нм) и расстоянием между несвязанными атомами серы (вандерваальсовское расстояние) (0,330 нм); это свидетельствует о слабом, но структурно важном взаимодействии между пáрами атомов серы. Изучение методом газовой электронографии дает такие же значения расстояний, за исключением несколько более длинного трансаннулярного расстояния S···S (0,2666 нм), что, вероятно, обусловлено отсутствием напряжения, связанного с упаковкой молекул в кристалле [213].

В рамках классической теории связи невозможно изобразить единственную удовлетворительную диаграмму химической связи для S_4N_4, и в соответствии с теорией валентных связей следует рас-

[1] Кристаллический S_4N_4 обладает термохромными свойствами: он светло-желтый около −30 °C; цвет темнеет до оранжевого при комнатной температуре и до темно-красного при 100 °C (ср. с серой, с. 15).



а S_4N_4 *б* $S_4N_4 \cdot SO_3$

Рис. 15.33. Структура S_4N_4 (*а*) и $S_4N_4 \cdot SO_3$ (*б*)

сматривать многочисленные резонансные гибриды, среди которых типичны следующие:

```
                                      ⊕    ⊖
N═══S═══N     N───S───N     N═══S───N
|       |     ‖       ‖     |       |
S       S     S       S     S       S
|       |     ‖       ‖     |   ⊕   |
N═══S═══N     N───S───N    ⊖N───S═══N

⊖
N───S───N     N───S═══N     N═══S───N
|       ‖     ‖   |   |     |   |   ‖
S⊕     S⊕     S───┼───S     S───┼───S
‖       |     |   |   ‖     ‖   |   |
N───S───N⊖    N═══S───N     N───S═══N и т.д.
```

Вклад каждого гибрида в полное описание связывания в молекуле зависит от степени вовлечения 3*d*-орбиталей серы в образование связи и от степени трансаннулярного связывания S–S. Недавние расчеты по методу МО дали полуколичественную оценку этих особенностей и распределение электронной плотности по индивидуальным атомам [212]. Поучительно также сравнить структуру S_4N_4 с 44 валентными электронами со структурой частицы S_8^{2+} (46 электронов) (с. 23) и частицы S_8 (48 электронов) (с. 13): формальное добавление двух, а затем четырех электронов ведет к постепенному раскрытию псевдокластера S_4N_4 сначала до бициклического S_8^{2+} с единственной слабой трансаннулярной связью S–S, а затем к открытой коронообразной структуре S_8, в которой трансаннулярное связывание вообще отсутствует.

Интересно, что в N-донорных аддуктах $S_4N_4 \cdot BF_3$ и $S_4N_4 \cdot SbCl_5$ цикл S_4N_4 принимает альтернативную конфигурацию с симметрией D_{2d} (как у As_4S_4) с четырьмя копланарными атомами серы (вместо четырех копланарных атомов азота); среднее расстояние S–N немного возрастает (до 0,168 нм), а (несвязывающие) трансаннулярные расстояния S···S составляют 0,380 нм. Такой же взаимный обмен наблюдается в $S_4N_4 \cdot SO_3$, на рис. 15.33,*б* показано возникающее при этом заметное чередование расстояний S–N и углов. Подобным образом построен катион в красной (цвета бургундского вина) соли $[S_4N_4H]^+[BF_4]^-$, образующейся при прямом протонировании S_4N_4 с помощью $HBF_4 \cdot Et_2O$ (S–N 0,157 нм, S–NH^+ 0,165 нм) [214]. Напротив, в $S_4N_4 \cdot CuCl$ гетероцикл действует как мостиковый лиганд между зигзагообразными цепочками $(\text{–Cu–Cl–})_\infty$; S_4N_4 сохраняет ту же конформацию и практически те же геометрические параметры, что и в свободной молекуле; два из четырех планарных атомов азота действуют как *цисоидный* мостик, а два трансаннулярных расстояния S···S остаются короткими (0,259 и 0,263 нм) [215]. Пока еще до конца не ясно, какие факторы определяют конформацию цикла (см. также с. 15). Другие комплексы обсуждаются далее.

S_4N_4 нерастворим в воде и не реагирует с ней, но легко подвергается щелочному гидролизу под действием разбавленного раствора NaOH, превращаясь в тиосульфат-ион, тритионат-ион и аммиак:

$$2S_4N_4 + 6OH^- + 9H_2O \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 2S_3O_6^{2-} + 8NH_3$$

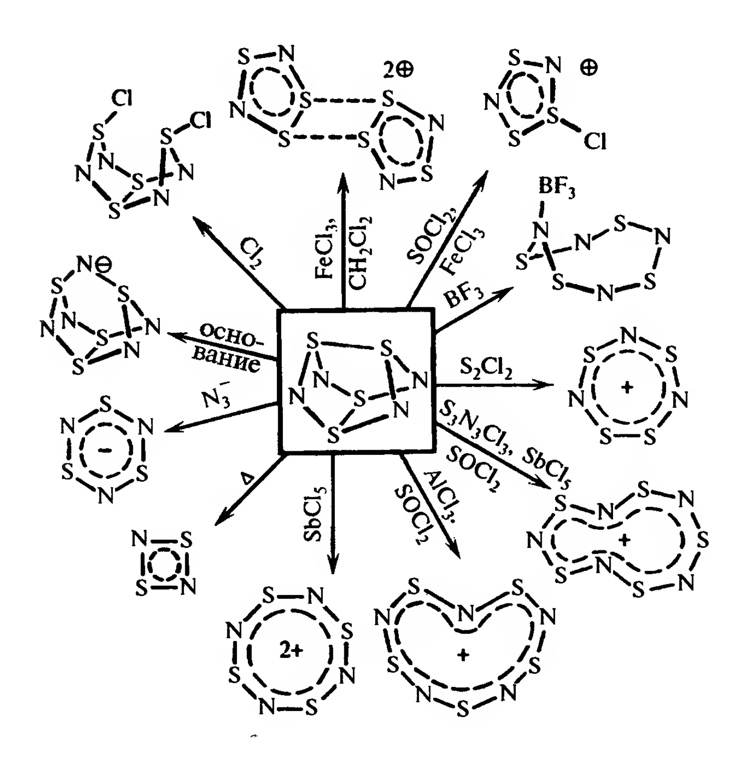
Более концентрированные щелочи дают вместо тритионат-иона сульфит-ион:

$$S_4N_4 + 6OH^- + 3H_2O \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 2SO_3^{2-} + 4NH_3$$

Более слабые основания, такие как Et_2NH, оставляют часть связей S–N нетронутыми, образуя, на-

пример, $S(NEt_2)_2$. Значение S_4N_4 как синтетического промежуточного продукта можно оценить по характерным реакциям, приведенным на схеме внизу [210] и в табл. 15.22. В их число входят следующие процессы:

1) сохранение восьмичленного гетероцикла и присоединение заместителей к атомам S или N (или замена HN на S);
2) сжатие кольца до 7-, 6-, 5- или 4-членного гетероцикла с присоединением и без присоединения заместителей;
3) разделение кольца на нециклические группы со связями S–N (которые иногда затем координируются центральным атомом металла);
4) полное разрушение всех связей S–N;
5) образование более сложных гетероциклов с тремя (или более) различными гетероатомами.



Молекулярные структуры продуктов описаны в соответствующих местах текста. Ранее предполагалось, что $S_3N_2O_2$ имеет циклическое строение, однако рентгенографические исследования подтвердили структуру открытой цепи (рис. 15.34,*а*) [217]. Структура $[Pt(S_2N_2H)_2]$ (рис. 15.34,*б*) типична для нескольких подобных ему соединений. Когда S_4N_4 реагирует с карбонилами металлов в апротонном растворителе, получаются одинаковые по структуре соединения $[M(S_2N_2)_2]$ (M = Fe, Co, Ni). Отметим также пирамидальный комплекс Pb^{II} (рис. 15.34,*в*), особенность которого — неравные длины связей S–N, что согласуется с представленной на рисунке схемой связывания. По мере продоленияя исследований открываются все новые типы реакций. Например, с дифосфинами $Ph_2P(X)PPh_2$ ($X = CH_2CH_2$ или NC_4H_8N) S_4N_4 дает соединение состава (N_3S_3)–$PPh_2(X)$–PPh_2N–(S_3N_3) [218], в то время как с комплексами платиновых металлов он образует аддукты тридентатного S,S,N-лиганда *катена*-$S_4N_4^{2-}$, т.е. *гран*-$[Ir(CO)Cl(\eta^3\text{-}S_4N_4)(PPh_3)]$ (рис. 15.34,*г*) [219], *гран*-$[PtX_3(\eta^3\text{-}S_4N_4)]^-$ (X = Cl, Br, I) [220] и *ос*-$[PtCl_2(\eta^3\text{-}S_4N_4)(PMe_2Ph)]$ (рис. 15.34,*д*).

б) *Динитрид дисеры* S_2N_2. Если S_4N_4 осторожно подвергать деполимеризации, пропуская его нагретые пары через серебряную «вату» при 250–300 °С и давлении 0,1–1,0 мм рт. ст., получается неустойчивый циклический димер S_2N_2. Серебро применяется для удаления серы, образующейся при термическом разложении S_4N_4; при этом получается Ag_2S, который служит катализатором образования S_2N_2:

$$S_4N_4 + 8Ag \longrightarrow 4Ag_2S + 2N_2$$

$$S_4N_4 \xrightarrow{Ag_2S} 2S_2N_2$$

В отсутствие Ag и Ag_2S продукт реакции загрязнен соединением состава S_4N_2 (с. 78), образующимся при реакции избытка серы с S_4N_4 или с S_2N_2 (см. следующий раздел, где рассмотрен возможный механизм этого процесса). S_2N_2 образует крупные бесцветные кристаллы, нерастворимые в воде, но растворимые во многих органических растворителях. Молекулярная структура (плоско-квадратный цикл, D_{2h}) аналогична структуре изоэлектронного катиона S_4^{2+} (D_{4h}, с. 21). На рис. 15.35 показано строение молекулы S_2N_2 по данным рентгеноструктурного анализа при −130 °С [221], а также представление структуры в рамках метода валентных связей [212].

S_2N_2 разлагается со взрывом при при ударе или при нагревании выше 30 °С. Поэтому химические свойства этого соединения изучены еще недостаточно. Взаимодействие с NH_3 и щелочами в водном растворе протекает так же, как в случае S_4N_4. Он также образует аддукты с льюисовскими основаниями, например $S_2N_2(SbCl_5)_2$; последнее соединение представляет собой желтый кристаллический комплекс со связями, через атомы N; он реагирует с избытком S_2N_2 с образованием оранжевого кристаллического моноаддукта состава $S_2N_2 \cdot SbCl_5$. Гетероцикл остается плоским, а межатомные расстояния почти такие же, как в свободной молекуле.

Несомненно, наиболее интересная реакция S_2N_2 — это медленная самопроизвольная полиме-

Таблица 15.22. Некоторые реакции S_4N_4 [206–210]

Реагенты и условия	Продукты	Ссылки на структуру и т.п.
Термолиз в вакууме («вата» из Ag, 300 °C)	S_2N_2, $(SN)_x$	с. 76, 77
$SnCl_2$ (кипящая смесь C_6H_6 и EtOH)	$S_4(NH)_4$	с. 84
NH_3	$S_2N_2 \cdot NH_3$	
N_2H_4 и SiO_2 (C_6H_6, 46 °C)	$S_{8-n}(NH)_n$, $n = 1-4$	с. 84
S в CS_2 (нагревание в автоклаве)	S_4N_2	
S_2Cl_2	$[S_4N_3]^+Cl^-$	
AgF_2 (в холодном CCl_4)	$N_4(SF)_4$	
AgF_2 (в горячем CCl_4)	NSF, NSF_3	
Cl_2 (CCl_4)	$N_3(SCl)_3$	
Br_2 (неразбавл., нагревание в запаянной ампуле)	$[S_4N_3]^+Br_3^-$	Выход 100% [216]
HX (CCl_4) X = F, Cl, Br	$[S_4N_3]^+X^-$	
HI	H_2S, NH_3, I_2	
$OSCl_2$	$S_3N_2O_2$	рис. 15.34,*а*
$NiCl_2$ в MeOH	$[Ni(S_2N_2H)_2]$ (также для Co, Pd)	рис.. 15.34,*б*
H_2PtCl_6	$[Pt(S_2N_2H)_2]$	рис. 15.34,*б*
PbI_2 и NH_3	$[\overline{Pb(NSNS})(NH_3)]$	рис. 15.34,*в*

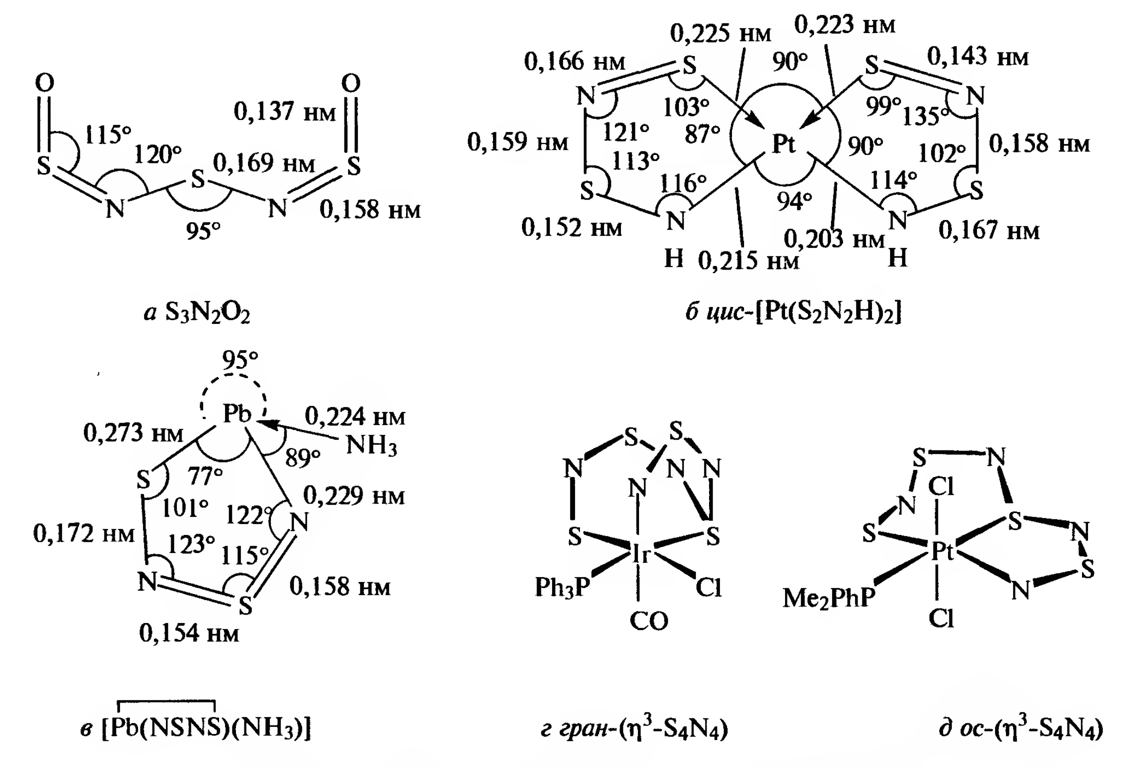


Рис. 15.34. Строение некоторых соединений серы с азотом, рассмотренных в табл. 15.22 и в тексте

ризация в твердом состоянии при комнатной температуре с образованием кристаллического $(SN)_x$. Можно вырастить кристаллы длиной до нескольких миллиметров. Необычная низкотемпературная топохимическая реакция в твердом состоянии интересна не только этим, но и образованием в результате единственного в своем роде металлического сверхпроводящего полимера, который рассматривается в следующем разделе.

в) *Политиазил* $(SN)_x$ [222]. Полимерный нитрид серы, известный как политиазил, впервые был получен Ф. Буртом в 1910 г. методом, который используется до сих пор, — твердофазной полимеризацией кристаллического S_2N_2 при комнатной температуре (или, что предпочтительно, при 0 °C в течение нескольких суток). Несмотря на бронзовый цвет и металлический блеск полимера, лишь через 50 лет были изучены его металлическая электропровод-

0,1657 нм 89,6° 90,4° 0,1651 нм

а S_2N_2 *б* четыре гибрида *в* два гибрида

Рис. 15.35. Строение молекулы и геометрические параметры для S_2N_2 (*а*) [220], а также минимальное представление по методу валентных связей (*б*) и дополнительное представление по методу валентных связей с учетом вклада 3*d*-орбиталей серы (*в*). Отметим, что в молекуле наряду с плоскоквадратой структурой с σ-связями присутствуют 6 π-электронов и 4 неподеленные электронные пары

ность, теплопроводность и термоэлектрические свойства. К 1973 г. было установлено, что $(SN)_x$ действительно превращается в металл ниже температуры жидкого гелия, а в 1975 г. было показано, что полимер становится сверхпроводником ниже 0,26 К. (Для высококачественных кристаллов температура перехода возрастает до 0,33 К.) Величина проводимости σ зависит от чистоты полимера, качества его кристаллов и направления измерений: вдоль волокон (ось *b*) она намного больше, чем поперек. При комнатной температуре типичное значение $\sigma_{\parallel}$ находится в интервале 1000–4000 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ и возрастает в 1000 раз при охлаждении до 4,2 К. Типичные значения коэффициента анизотропии $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ равны ~50 при комнатной температуре и ~1000 при 40 К.

Механизм образования S_2N_2 из S_4N_4 и последующей полимеризации до $(SN)_x$ хорошо изучен, он сильно зависит от условий проведения реакций [223]. Использование взрывчатых промежуточных веществ S_4N_4 и S_2N_2 можно исключить применением альтернативных высокопроизводительных методов синтеза $(SN)_x$ в неводных растворителях. Например, $(SN)_x$ можно получить с выходом 65% по реакции $SiMe_3(N_3)$ с $N_3S_3Cl_3$, $N_2S_3Cl_2$ или N_2S_3Cl (с. 86, 87) в MeCN при −15 °С либо по реакции $N_3S_3Cl_3$ с избытком NaN_3 [224]. Совсем недавно предложено электролитическое восстановление $S_5N_5^+Cl^-$ (с. 82) в жидком SO_2 с применением серебряного электрода для осаждения тонкой пленки $(SN)_x$ на различных поверхностях [225].

$(SN)_x$ значительно более устойчив, чем его предшественник S_2N_2. При нагревании на воздухе он разлагается со взрывом при ~240 °С, однако в вакууме легко возгоняется при температуре около 135 °С. Кристаллическая структура представляет собой почти плоский цепочечный полимер, геометрические параметры приведены на рис. 15.36. Атомы S и N отклоняются примерно на 0,17 нм от средней плоскости. Структуру $(SN)_x$ можно сравнить со структурой спиральной S_∞ (с. 18): замещение (формальное) чередующихся атомов S на N обусловливает конформационные изменения в положениях атомов и электронные изменения (поскольку на каждый фрагмент SN в цепи удаляется 1 валентный электрон). Считается, что полимеризация происходит за счет единичного разрыва каждого кольца S_2N_2 с последующим образованием *цис-транс*-полимера вдоль оси *a* кристалла S_2N_2, которая становится осью *b* полимера $(SN)_x$.

В настоящее время эти одномерные металлы вызывают большой интерес исследователей, было также получено несколько родственных частично галогенированных производных, некоторые из них имеют даже большую металлическую проводимость. Например, частичное бромирование $(SN)_x$ парами брома дает сине-черные монокристаллы $(SNBr_{0,4})_x$, обладающие при комнатной температуре проводимостью, равной $2 \cdot 10^4$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, т.е. на

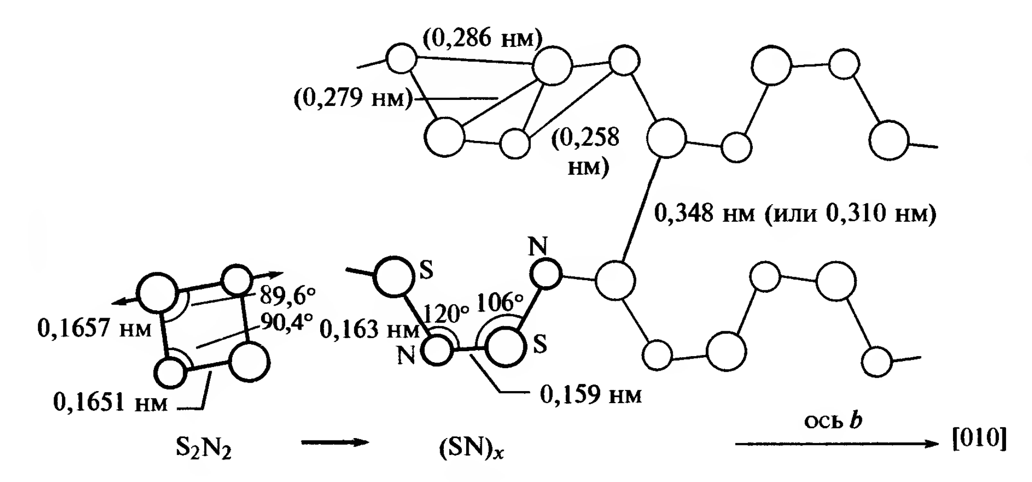


Рис. 15.36. Структура волокнистого $(SN)_x$ и ее соотношение со стркутурой S_2N_2

порядок выше, чем у исходного полимера $(SN)_x$. Более простой способ получения — прямое бромирование кристаллического S_4N_4 ($\sigma \approx 10^{-14}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ при 25 °С) парами Br_2 при 180 мм рт. ст. в течение нескольких часов; последующее откачивание при комнатной температуре дает стехиометрические составы от $(SNBr_{1,5})_x$ до $(SNBr_{0,4})_x$, а дальнейшее откачивание при 80 °С в течение 4 часов снижает содержание галогена до $(SNBr_{0,25})_x$. Аналогичные нестехиометрические полимеры с высокой электропроводностью можно получить обработкой S_4N_4 с помощью ICl, IBr и I_2, причем электропроводность возрастает более чем на 16 порядков.

г) Другие бинарные нитриды серы. Кратко рассмотрим еще шесть нитридов серы: S_4N_2, $S_{11}N_2$ и $(S_7N)_2S_x$ (x = 1, 2, 3, 5); как видно из рис. 15.37, они принадлежат к трем различным структурным классам (о четвертом классе, примером которого служит S_5N_6, см. на с. 79.)

S_4N_2 обычно получали нагреванием S_4N_4 с раствором серы в CS_2 под давлением и при температуре 100–120 °С, хотя теперь существует более удобный лабораторный способ — по реакции активированного цинка с N_3S_4Cl [226]. Это соединение также получается в результате термолитического отщепления N_2 от S_4N_4, которое происходит при нагревании раствора S_4N_4 в ксилоле с обратным холодильником в течение нескольких часов. Альтернативный способ получения (с выходом 42%) без применения высокого давления и высокой температуры — спокойная реакция растворов $Hg_5(NS)_8$ и S_2Cl_2 в CS_2:

$$Hg_5(NS)_8 + 4S_2Cl_2 \xrightarrow{CS_2,\ 20\,°C} Hg_2Cl_2 + 3HgCl_2 + 4S_4N_2$$

Во всех этих реакциях получается только 1,3-диазагетероцикл (рис. 15.37,*а*), а 1,1- и 1,4-гетероциклы или нециклические изомеры неизвестны (ср. с N_2O_4, т. 1, с. 424).

S_4N_2 образует непрозрачные красно-серые иглы или прозрачные темно-красные призмы, которые плавятся при 25 °С, переходя в темно-красную жидкость, похожую на Br_2. Он разлагается со взрывом при температуре выше 100 °С. S_4N_2 — более слабый лиганд, чем S_4N_4 или S_2N_2: он не реагирует с BCl_3, растворенным в CS_2, а с $SbCl_5$ дает сложную реакционную смесь, которая состоит из $S_4N_4 \cdot SbCl_5$ и $[S_4N_3]^+[SbCl_6]^-$ в качестве добавки к малоизученному аддукту состава 1 : 1.

Двойной конденсацией 1,3-$S_6(NH)_2$ с эквимолярным количеством S_5Cl_2 в присутствии пиридина получен $S_{11}N_2$; это светлые кристаллы янтарного цвета:

1,3-$S_6(NH)_2$ + S_5Cl_2 $\xrightarrow{-2HCl}$ $S_{11}N_2$

Одновременно образуется также полимер, однако его можно превратить в бициклический $S_{11}N_2$ нагреванием с обратным холодильником в среде CS_2. Рентгеноструктурное исследование показывает, что

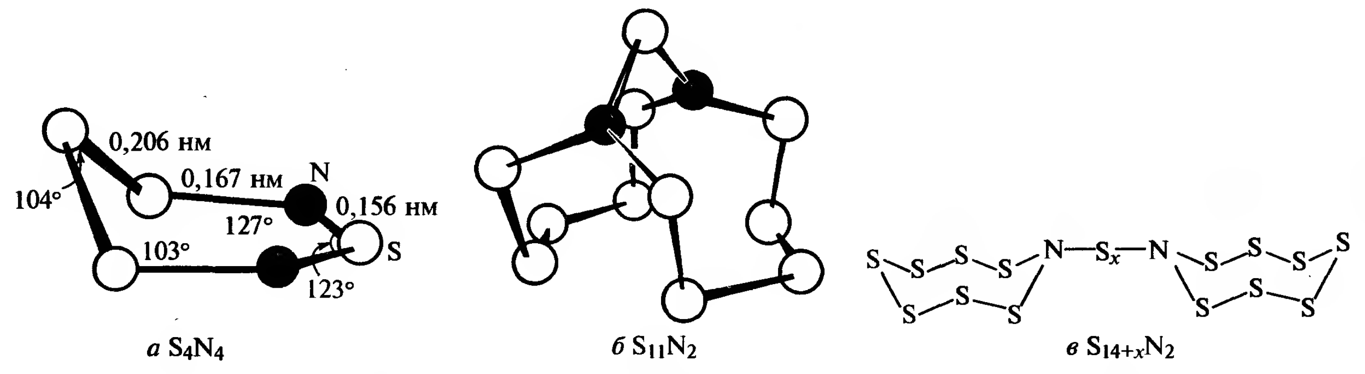


Рис. 15.37. Строение S_4N_2 [226]; показана конформация «полукресло» с центральным атомом S фрагмента S_3, выходящим из плоскости SNSNS под углом 55° (*а*); $S_{11}N_2$ [227]; показаны два планарных атома азота (*б*); $S_{14+x}N_2$ (x = 1, 2, 3, 5) (*в*); для x = 2 длина связи S–S равна 0,190 нм, а связи S–N — 0,170 нм; для x = 3 длина связи S–S составляет 0,204 нм, а связи S–N — 0,171 нм [228]

два атома азота планарны (рис. 15.37,*б*) [227]. Это можно объяснить sp^2-гибридизацией атомных орбиталей азота с некоторой делокализацией неподеленной пары p_π-электронов на орбиталях атомов серы, что обусловливает более слабые донорные свойства данной молекулы. $S_{11}N_2$ устойчив при комнатной температуре, но начинает разлагаться при нагревании выше 145 °C.

Нитриды серы $S_{15}N_2$ и $S_{16}N_2$ формально являются производными от *цикло*-S_8 (или S_7NH) и могут быть получены реакцией S_7NH с SCl_2 или S_2Cl_2 соответственно:

$$2S_7NH + S_xCl_2 \longrightarrow S_7N\text{–}S_x\text{–}NS_7 + 2HCl$$

Оба соединения образуют кристаллы желтого цвета, устойчивые при комнатной температуре и хорошо растворимые в CS_2 (рис. 15.37,*в*) [228]. Соединения с $x = 3$ и 5 могут быть получены аналогичным образом.

Наконец, в этом разделе следует отметить открытие S_5N_6, который получается с выходом 73% по реакции $S_4N_5^-$ (с. 82) с Br_2 в CH_2Cl_2 при 0 °C в течение нескольких часов [229]. Иод реагирует аналогичным образом, а хлор дает S_4N_5Cl (с. 81). S_5N_6 образует оранжевые кристаллы, которые продолжительное время устойчивы при комнатной температуре в инертной атмосфере, хотя на воздухе они немедленно чернеют. При 45 °C и давлении 10^{-2} мм рт. ст. S_5N_6 возгоняется без изменения состава, но разлагается выше 130 °C. Молекула S_5N_6 (рис. 15.38) имеет форму «корзины», в которой группа –N=S–N– служит мостиком, соединяющим два атома серы «колыбельки» — фрагмента S_4N_4. Сравнение с самим S_4N_4 (с. 74) показывает небольшие изменения расстояний S–N в «колыбели» (0,161 нм), однако трансаннулярные расстояния S···S заметно отличаются: одно раскрывается от

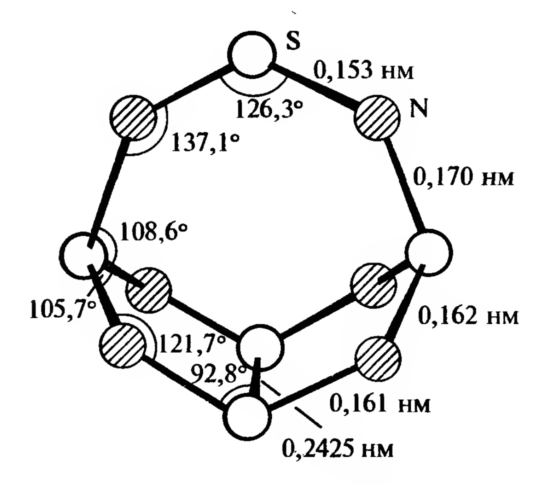


Рис. 15.38. Строение S_5N_6

0,258 нм до 0,394 нм (отсутствие связи), в то время как второе сокращается до 0,243 нм; что указывает на усиление трансаннулярной связи между двумя атомами серы и начало формирования двух сочлененных циклов S_3N_2.

Катионы и анионы, содержащие серу и азот

В последние годы были синтезированы многочисленные заряженные частицы, состоящие из атомов азота и серы, в частности такие, которые содержат нечетное число атомов азота и в виде нейтральных частиц были бы парамагнитны. Однако тиоаналоги нитритов (NO_2^-, т. 1, с. 430) и нитратов (NO_3^-, т. 1, с. 433) неизвестны.

Простейшая устойчивая частица, состоящая из атомов азота и серы, — это катион $[SN]^+$, который впервые был получен прямой реакцией переноса фторид-иона между NSF и AsF_5 или SbF_5 [230]. $[NS]^+[AsF_6]^-$ можно также получить взаимодействием избытка AsF_5 с $S_3N_3F_3$ или термическим разложением $[S_3N_2F_2]^+[AsF_6]^-$, но самый простой синтез с высоким выходом — это реакция $S_3N_3Cl_3$ с избытком $AgAsF_6$ в жидком SO_2 [231]:

$$AgAsF_6 + {}^1/_3S_3N_3Cl_3 \longrightarrow AgCl + [SN]^+[AsF_6]^- \quad \text{(выход 75\%)}$$

Этот катион обладает высокими потенциальными возможностями в синтезе широкого круга соединений серы с азотом [231, 232], например:

$$[SN]^+[AsF_6]^- + {}^1/_8S_8 \xrightarrow{SO_2} [S_2N]^+[AsF_6]^- \quad \text{(выход 50\%)}$$

$$[SN]^+[AsF_6]^- + CsF \xrightarrow{110\,°C} NSF + CsAsF_6 \quad \text{(выход 80\%)}$$

$$[SN]^+[SbF_6]^- + [Re(CO)_5Br] \longrightarrow [Re(CO)_5NS]^+[SbF_6]^- \quad \text{(выход 100\%)}$$

Тионитрозильные комплексы уже упоминались ранее (т. 1, с. 423), а недавно на эту тему появился обзор [233]. Впервые они были получены [234] по реакции азидокомплексов непосредственно с серой, например:

$$[(Et_2NCS)_3Mo{\equiv}N] + {}^1/_8S_8 \longrightarrow [(Et_2NCS)_3Mo(NS)]$$

Известны и другие методы синтеза. Альтернатива прямой обменной реакции с участием $[SN]^+$ —

диссоциативное окислительное присоединение, например:

$$[MCl_2(PPh_3)_2] + {}^1/_3(S_3N_3Cl_3) \longrightarrow [MCl_3(NS)(PPh_3)_2]$$

В тех немногих комплексах, для которых имеются рентгеноструктурные данные, группа M–N–S практически линейная (170–177°) (см. т. 1, с. 423 и [233, 235]), но спектроскопические данные по другим соединениям допускают, что фрагмент может быть изогнутым и лиганд даже может выступать в качестве η^1-мостика.

Дитионитроил-катион $[S_2N]^+$, который является S-аналогом нитроил-катиона (т.1, с. 427), впервые был получен в виде кристаллической соли $[S_2N]^+[SbCl_6]^-$ по сложной окислительной реакции S_7NH, S_7NBCl_2 или 1,4-$S_6(NH)_2$ (с. 84) с $SbCl_3$ [236]. Удобнее его получать по реакции $S_3N_3Cl_3$ с $3SbCl_5$ и $^3/_8S_8$ в $OSCl_2$ или CH_2Cl_2 (выход 30%) [237]. Рентгеноструктурное исследование $[S_2N]^+[SbCl_6]^-$ показало, что катион линейный ($D_{\infty h}$), что и следовало ожидать для частицы, изоэлектронной с CS_2 и NO_2^+ [236]. Короткая связь N–S, равная 0,1464 нм, согласуется с формулой $[S{=}N{=}S]^+$.

Катион-радикал $S_3N_2^+$ образуется с высоким выходом при окислении S_4N_4 ангидридом трифторметансульфокислоты $(CF_3SO_2)_2O$ [238]:

$$(CF_3SO_2)_2O + S_4N_4 \longrightarrow [S_3N_2]^+[CF_3CO_3]^- + CF_3SO_2S_3N_3$$

Продукт реакции — черно-коричневое твердое вещество, очень чувствительное к кислороду. Тот же катион можно получить окислением S_4N_4 с помощью AsF_5. Это единственный серо-азотный парамагнитный радикал, полученный в виде устойчивой кристаллической соли. Рентгеноструктурный анализ показывает, что его структура представляет собой плоское пятичленное кольцо с симметрией, близкой к C_{2v} (рис. 15.39,*а*). Соответствующий диамагнитный димер $S_6N_4^{2+}$ был получен с низким выходом окислением S_3N_2Cl с помощью $ClSO_3H$: его структура (рис. 15.39,*б*) состоит из двух симметрично-связанных плоских фрагментов $S_3N_2^+$, соединенных двумя очень длинными связями S–S. Можно также считать, что в центральном фрагменте S_4 существует четырехцентровая шестиэлектронная связь. Еще более примечателен диамагнитный 6π-электронный двухзарядный катион $[S_3N_2]^{2+}$, который менее устойчив, чем парамагнитный 7π-электронный аналог $[S_3N_2]^+$. Первый катион был получен и охарактеризован в составе кристаллической соли $[S_3N_2]^{2+}[AsF_6]_2^-$ [239]. Конформация цикла остается плоской, но геометрические параметры существенно меняются (рис. 15.39,*в*), наиболее заметно укорочение связей S–S и соседних связей S–N. Катион устойчив только в кристаллическом соединении; в растворе в жидком SO_2 он обратимо диссоциирует на парамагнитные частицы $[SN]^+$ и $[SNS]^+$; циклоприсоединение в твердом состоянии, очевидно, обусловлено высокой энергией решетки соли состава 1 : 2.

Четыре атома серы содержат катионы $S_4N_3^{2+}$, $S_4N_4^{2+}$ и $S_4N_5^+$, а также уникальный катион-радикал $S_4N_4^+$. Их структуры приведены на рис. 15.40, а типичные препаративные методы их получения таковы [210, 240, 241]:

$$S_3N_3Cl_3 + S_2Cl_2 \longrightarrow [S_4N_3]^+Cl^- + SCl_2 + Cl_2$$

$$3S_3N_2Cl_2 + S_2Cl_2 \longrightarrow 2[S_4N_3]^+Cl^- + 3SCl_2$$

$$S_4N_4 + 4SbF_5 \xrightarrow{SO_2} [S_4N_4]^{2+}[SbF_6]^-[Sb_3F_{14}]^-$$

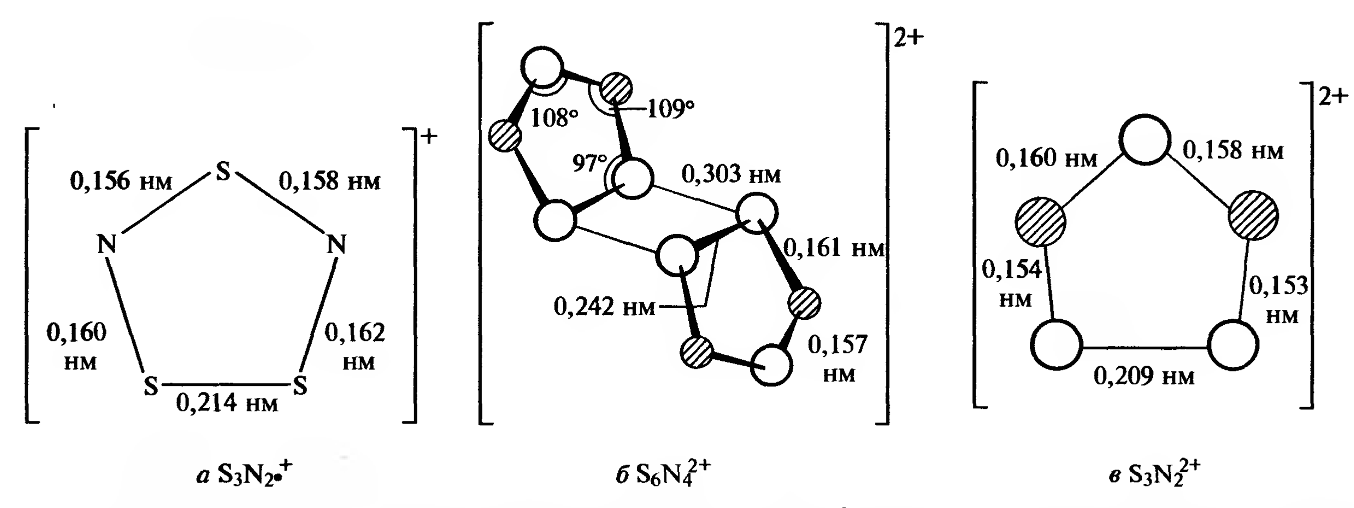


Рис. 15.39. Строение плоского катион-радикала $S_3N_2^{+\bullet}$ (*а*), его димера $S_6N_4^{2+}$ (*б*) и соответствующего плоского диамагнитного двухзарядного катиона $S_3N_2^{2+}$ (*в*)

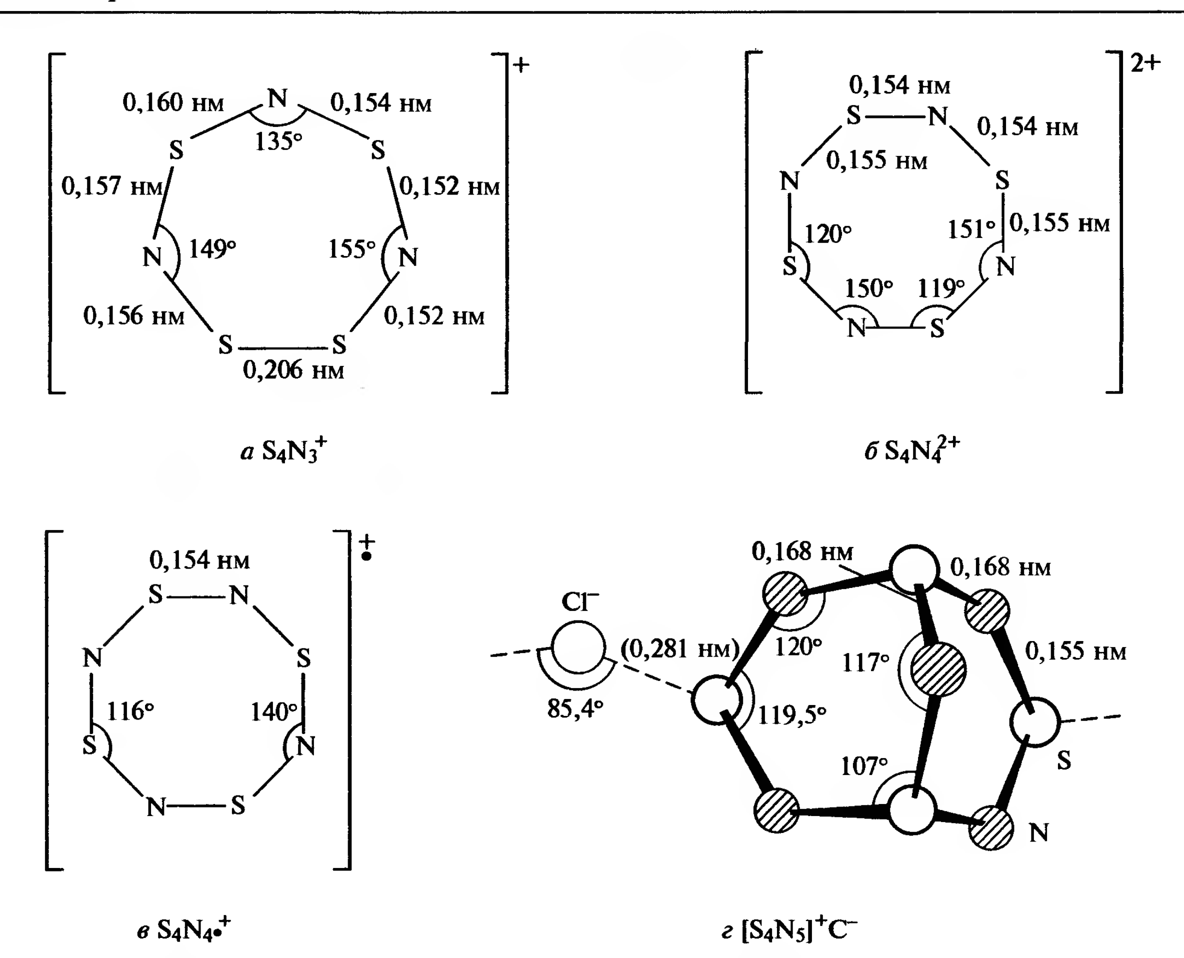


Рис. 15.40. Строение плоского катиона $S_4N_3^+$ (*а*), плоского катиона $S_4N_4^{2+}$ (см. текст) (*б*); складчатого цикла в $S_4N_4^{+\bullet}$ (*в*); фрагмента полимерной структуры $[S_4N_5]^+Cl^-$ с трансаннулярным мостиковым атомом азота (*г*)

$$S_3N_3Cl_3 + (Me_3SiN)_2S \xrightarrow{CCl_4} [S_4N_5]^+Cl^- + \ldots$$

$$S_3N_3Cl_3 + FeCl_3 \xrightarrow{CH_2Cl_2} [S_4N_4]^+[FeCl_4]^- + \ldots$$

Эти производные представляют интерес с точки зрения структуры и связи. Например, соединение $[S_4N_4]^{2+}[SbF_6]^-[Sb_3F_{11}]^-$ содержит два различных по структуре катиона; в одном длины связей S–N в цикле практически одинаковы (рис. 15.40,*б*), а в другом, тоже плоском, длины связей S–N чередуются (0,153 и 0,162 нм), валентные углы при атомах S и N равны 127° и 143° соответственно. Напротив, неплоская структура (форма «ванны») установлена для двухзарядного катиона в $[S_4N_4]^{2+}[SbCl_6]_2^-$ [240]. Необычный катион-радикал $[S_4N_4]^+$ присутствует в коричневом чувствительном к влаге соединении $[S_4N_4]^+[FeCl_4]^-$; структура катиона представляет собой складчатый восьмичленный цикл, в котором четыре атома серы образуют почти плавильный квадрат, все межатомные расстояния S–N практически одинаковы и равны 0,154 нм, но четыре атома N расположены, чередуясь, на 0,034, –0,059, 0,045 и –0,038 нм выше (+) или ниже (–) плоскости четырех атомов S. Более подробное описание структуры можно найти в оригинальной работе.

Интересные структурные проблемы также возникают при изучении последнего из рассматриваемых в данном разделе катионов $S_5N_5^+$. Он был впервые получен в 1972 г., и первоначально (на основе данных рентгеноструктурного исследования $[S_5N_5]^+[AlCl_4]^-$) считалось, что он содержит плоский 10-членный гетероцикл сердцевидной формы. Однако оказалось, что этот результат обусловлен разупорядоченностью внутри кристаллов и на самом деле структура катиона такая, как на рис. 15.41 [243], где приведена конформация, найденная в $[S_5N_5]^+[S_3N_3O_4]^-$ и $[S_5N_5]^+[SnCl_5(PCl_3O)]^-$. Соли типа желтой $[S_5N_5]^+[AlCl_4]^-$ и темно-оранжевой $[S_5N_5]^+[FeCl_4]^-$ можно легко и с высоким выходом получать, добавляя $AlCl_3$ (или $FeCl_3$) к $S_3N_3Cl_3$ в $SOCl_2$ в качестве растворителя и затем обрабатывая полученный таким образом аддукт соединением S_4N_4; суммарное уравнение реакции таково:

$$^1/_3(SNCl)_3 + AlCl_3 \longrightarrow \text{“}[NS]^+[AlCl_4]^-\text{”}$$

$$\xrightarrow{S_4N_4} [S_5N_5]^+[AlCl_4]^-$$

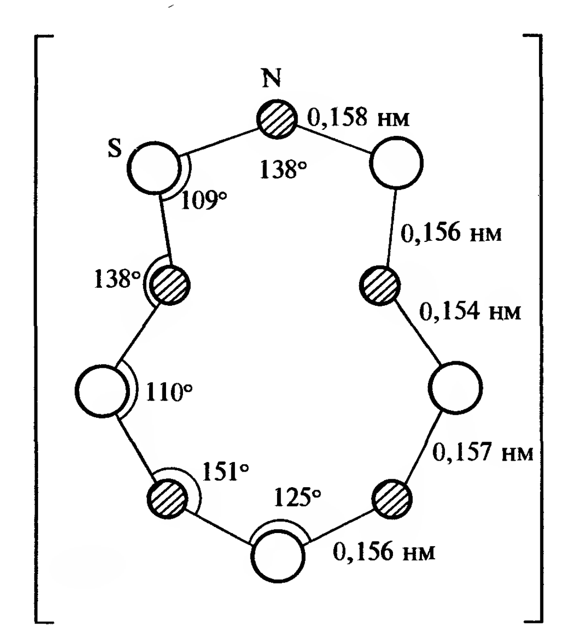


Рис. 15.41. Строение $S_5N_5^+$

Фактически эта реакция, несомненно, более сложная и протекает через стадию образования аддукта состава $(SNCl)_3 \cdot 2AlCl_3$ [244]. Обработка $[S_5N_5]^+[AlCl_4]^-$ тетрагидрофураном дает чистый $[S_5N_5]Cl$, из которого легко получить $[S_5N_5]^+[BF_4]^-$ [245]. Плоский азуленоподобный катион существует также в кристаллическом аддукте состава $[S_5N_5]_4^+[As_8Cl_{28}]^{4-} \cdot 2S_4N_4$ [246]. Некоординированные серо-азотные анионы менее распространены, чем S–N-катионы, и все получены относительно недавно [247]: *бицикло*-$S_4N_5^-$ (1976 г.), *цикло*-$S_3N_3^-$ (1977 г.) и *катена*-$[S_4N]^-$ (1979 г.), а также короткоживущие S_3N^- и S_7N^-. Структуры анионов приведены на рис. 15.42. $S_4N_5^-$ возникает как продукт ряда реакций S_4N_4 с нуклеофилами [248]: например, жидким NH_3 или этанольными растворами R_2NH, MN_3 (M = Li, Na, K, Rb), KCN или даже Na_2S. В ходе реакции предполагается первоначальное образование $S_3N_3^-$, который затем реагирует с S_4N_4 с образованием $S_4N_5^-$. Соль аммония состава $[NH_4]^+[S_4N_5]^-$ — обязательный продукт реакции аммиака с S_4N_4, $(SNCl)_3$, S_2Cl_2, SCl_2 или SCl_4 [249]. Еще один способ получения — метанолиз $(Me_3SiN)_2S$:

$$Me_3Si{-}N{=}S{=}N{-}SiMe_3 \xrightarrow{MeOH} [NH_4]^+[S_4N_5]^-$$

Последующее обменное взаимодействие с Bu_4^nNOH дает желтые кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Структура $[S_4N_5]^-$ (рис. 15.42,*а*) родственна структуре S_4N_4 (и $S_4N_5^+$), причем одна трансаннулярная пара S···S соединена мостиком из пятого атома азота [250]. Особенность данной структуры состоит в том, что все расстояния S···S становятся почти равными, так что возможно альтернативное описание как тетраэдра S_4, в котором над пятью из шести ребер расположены мостиковые атомы азота; углы S–N–S равны 112–114°.

Анион $S_3N_3^-$ может быть получен действием азидов (или металлического K) на S_4N_4 или реакцией KH с $S_4(NH)_4$ [251]. Дальнейшее взаимодействие $S_3N_3^-$ с S_4N_4 дает $S_4N_5^-$ (как указано выше). Структура $S_3N_3^-$ (рис. 15.42,*б*) представляет собой плоское кольцо с приблизительной симметрией типа D_{3h} [251]. Это обстоятельство позволяет сделать

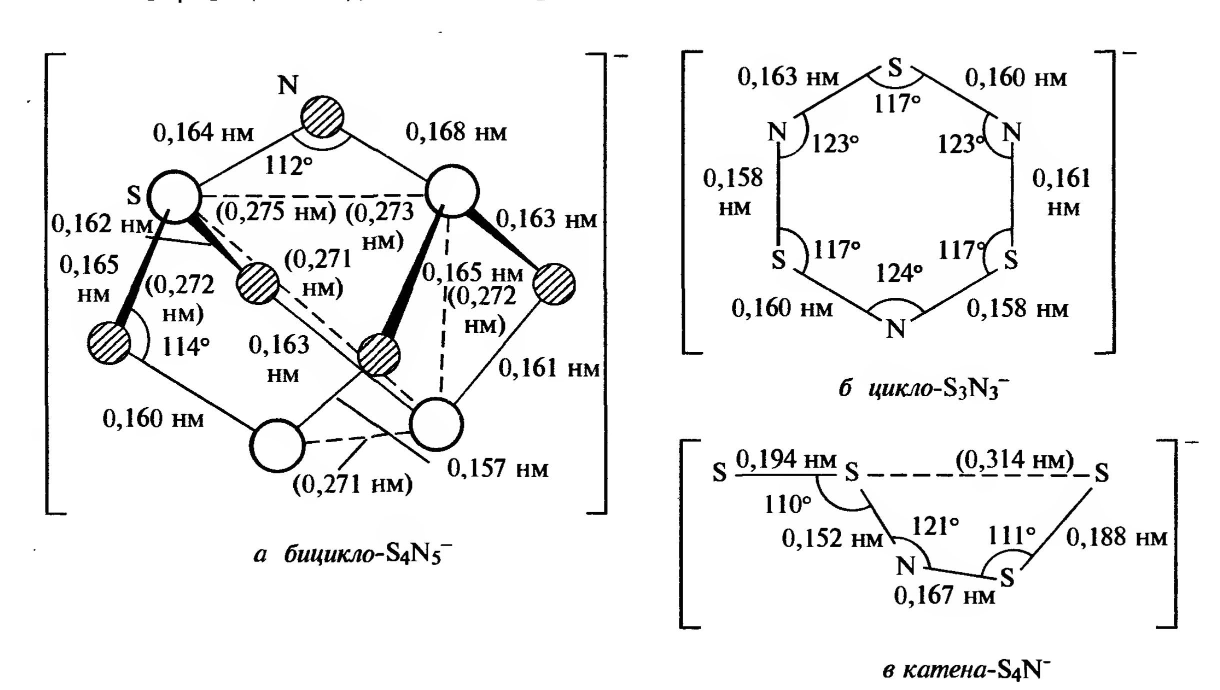


Рис. 15.42. Строение серо-азотных анионов

интересные выводы о характере связи. Так, каждый атом S в гетероцикле образует σ-связь с каждым из атомов-соседей (при этом используются 2 электрона) и имеет экзоциклическую неподеленную пару электронов: остается еще два электрона, которые могут участвовать в π-системе гетероцикла (в нее могут входить или не входить 3*d*-орбитали атомов серы). Аналогичным образом каждый атом N дает два электрона в σ-связи, имеет одну экзоциклическую неподеленную пару и вносит один электрон в π-систему. В настоящее время известны плоские S–N-гетероциклы, содержащие от 4 до 10 атомов в кольце, все они, за исключением катион-радикала $S_3N_2^+$, имеют $(4n+2)\pi$-электронов ($n = 1$, 2 или 3, как показано ниже):

Число атомов в кольце	4	5	6	7	8	10
Частица	S_2N_2	$S_3N_2^+\cdot$	$S_3N_3^-$	$S_4N_3^+$	$S_4N_4^{2+}$	$S_5N_5^+$
Число π-электронов	6	[7]	10	10	10	14

Термическое разложение $[N(PPh_3)_2]^+[S_4N_5]^-$ в MeCN дает последовательно соли анионов $S_3N_3^-$ и S_4N^- (выход 50%). Рентгеноструктурный анализ темно-синего устойчивого на воздухе продукта $[N(PPh_3)_2]^+[S_4N]^-$ выявил присутствие уникального ациклического аниона $[SSNSS]^-$, структура которого приведена на рис. 15.42,*в*. Анион плоский с *цис-транс*-конфигурацией, хотя в соли с катионом $[AsPh_4]^+$ у него другая геометрическая конфигурация [252]. Существование $[S_4N]^-$, $[S_7N]^-$ и небольшого количества $[S_3N]^-$ в растворах серы в аммиаке было подтверждено методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{14}N [253].

Координационная химии серно-азотных анионов относится к быстро развивающимся областям химии [254]. Некоторые комплексы уже были рассмотрены ранее (с. 76); рентгеноструктурные данные имеются для хелата $[Pt(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}SNSN)]$ [255] и мостикового димера $\{(Ph_3P)_2Pt\}_2(\mu,\eta^2\text{-}S_2N_2)_2]$, в котором каждый атом Pt включен в хелатный цикл с лигандом –SNSN– и соединен с другим атомом Pt мостиком, в качестве которого выступает координированный атом N; в результате образуется центральный плоский цикл Pt_2N_2 [256]. Примеры координированных анионов $[S_3N_2]^{2-}$ и $[S_3N_4]^{2-}$ — это хелатные производные титаноцена $[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(\eta^2\text{-}S_3N_2)]$ и $[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(\eta^2\text{-}S_3N_4)]$, в которых присутствуют шести- и восьмичленные циклы $\overline{TiSSNSN}$ и $\overline{TiNSNSNSN}$ соответственно [257]. Хелатный трехзарядный анион $[S_2N_3]^{3-}$ обнаружен в 6-координационном смешанно-лигандном трис-бидентатном комплексе ванадия(V) состава $[V(dtbc)\cdot(phen)(\eta^2\text{-}N_3S_2)]$ (dtbc = ди-*трет*-бутилкатехолат $Bu^t_2C_6H_2O_2^{2-}$; phen = 1,10-фенантролин) [258] и в анионном комплексе состава $[WCl_2F_2(\eta^2\text{-}N_3S_2)]^-$ [259]. Комплексы меди(I) и серебра с ионом $[S_3N]^-$ стали известны раньше других, например $[Cu(PPh_3)_2\cdot(\eta^2\text{-}SSNS)]$ и $[Cu(\eta^2\text{-}SSNS)_2]^-$ [260].

Имиды серы $S_{8-n}(NH)_n$ [206]

Группа NH «изоэлектронна» с атомом S и может последовательно замещать S в *цикло*-S_8. Мы уже видели, что восстановление S_4N_4 дитионитом или с помощью $SnCl_2$ в кипящей смеси этанола и бензола дает $S_4(NH)_4$. В то время как S_2Cl_2 или SCl_2 с NH_3 в неполярных растворителях дают S_4N_4, нагревание этих двух реагентов в полярном растворителе, таком как диметилформамид, приводит к ряду имидов серы. В типичной реакции из 170 г S_2Cl_2 и соответствующего количества NH_3 было получено:

S_8 (32 г)	1,3-$S_6(NH)$	(0,98 г)	1,3,5-$S_5(NH)_3$	(0,08 г)
S_7NH	1,4-$S_6(NH)_2$	(2,3 г)	1,3,6-$S_5(NH)_3$	(0,32 г)
(15,4 г)	1,5-$S_6(NH)_2$	(0,82 г)		

Ни в одном случае не наблюдалось соседних (расположенных рядом) групп NH.

S_7NH — устойчивое соединение светло-желтого цвета (т. пл. 113,5 °C); его структура очень похожа на структуру *цикло*-S_8 (рис. 15.43,*а*).

Протон проявляет кислотные свойства и участвует во многих реакциях, среди которых типичны следующие (см. также с. 79):

$$BX_3 \longrightarrow S_7N\text{–}BX_2 + HX \quad (X = Cl,\ Br)$$

$$NaCPh_3 \longrightarrow S_7NNa + Ph_3CH$$

$$(Me_3Si)_2NH \longrightarrow S_7N\text{–}SiMe_3 + NH_3$$

$$Hg(MeCO_2)_2 \longrightarrow Hg(NS_7)_2 + MeCO_2H$$

Три изомерных соединения состава $S_6(NH)_2$ образуют устойчивые бесцветнные кристаллы, их структуры показаны на рис. 15.43,*б*, *в*, *г* [208, 261]. Изомеры (1,3), (1,4) и (1,5) плавятся при 130, 133 и 155 °C соответственно. Триимиды (1,3,5) и (1,3,6) плавятся с разложением при 128 и 133 °C (рис. 15.43,*д* и *е*). Тетраимид $S_4(NH)_4$ (т. пл. 145 °C) структурно очень на них похож (рис. 15.43,*ж*) [262]: каждый из атомов N находится в плоско-треугольном окружении, и гетероцикл несколько сплюснут, а расстояние между плоскостями, включающими 4 атома N и 4 атома S, составляет только 0,057 нм. Влияние сильного межмолекулярного водородного связыва-

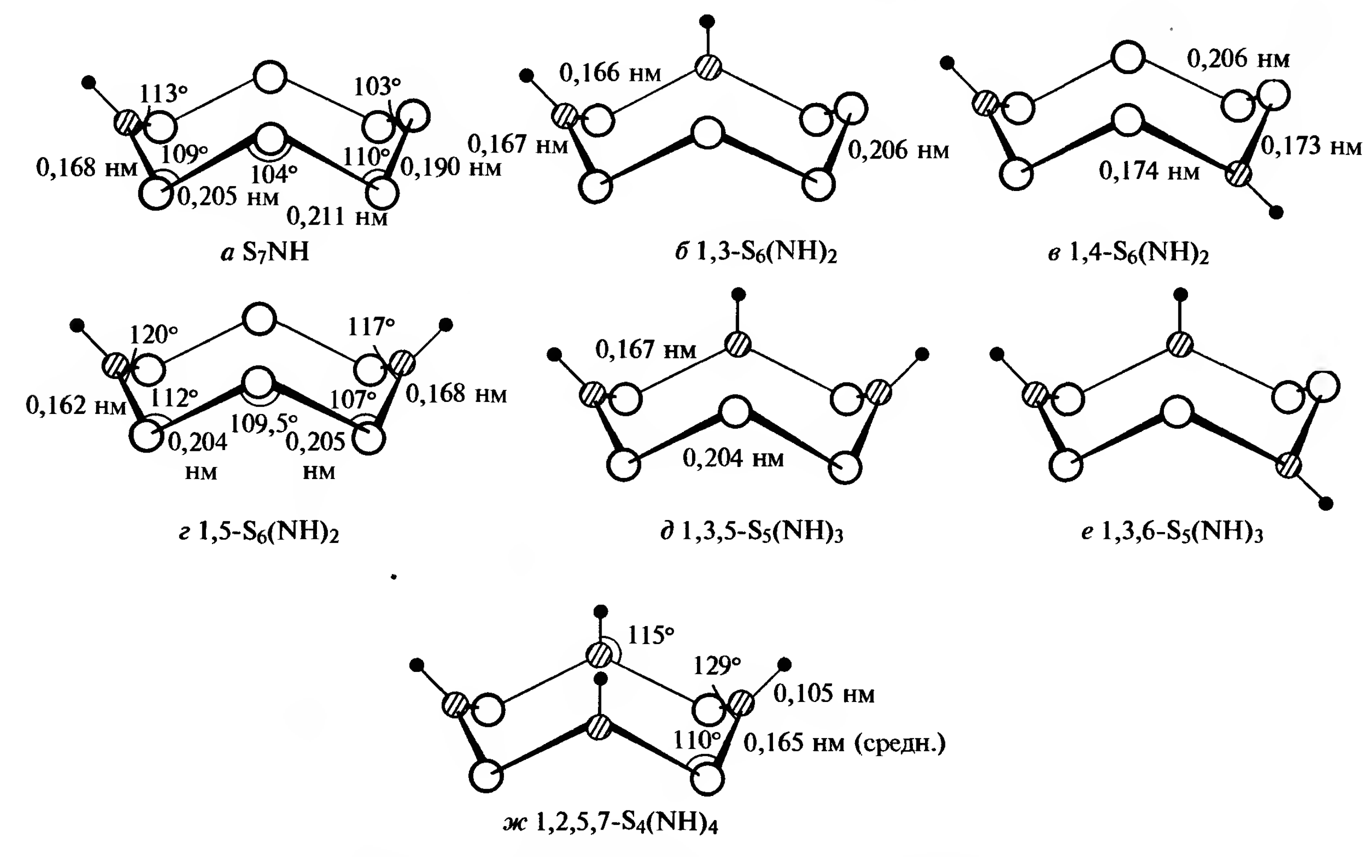


Рис. 15.43. Строение различных циклических имидов серы

ния на структуру было изучено методом деформационной электронной плотности [263].

Алкильные производные, например 1,4-$S_6(NR)_2$ и $S_4(NR)_4$, могут быть синтезированы по реакции S_2Cl_2 с первичными аминами RNH_2 в инертном растворителе. Такие соединения, как 1,4-$S_2(NR)_4$ (R = –COOEt) сейчас также хорошо изучены [264]. Бис-аддукт $[Ag(S_4N_4H_4)_2]^+$ был выделен в виде перхлората; он имеет структуру типа сэндвича и уникален тем, что лиганды связаны с ионом металла через атомы S, а не атомы N [265].

Другие циклические соединения серы с азотом [207–209]

В настоящее время возможность включения третьего гетероатома в S–N-соединения надежно установлена, например, для C, Si; P, As; O; Sn и Pb; сюда же можно отнести хелатные соединения S_2N_2 с Fe, Co, Ni, Pd и Pt, рассмотренные на с. 76. Эта область исследований очень широка, но не вносит новых концепций в химию ковалентных гетероциклических молекулярных соединений в целом. Примеры приведены на рис. 15.44; более полное и подробное описание, включая данные рентгеноструктурного анализа многих из этих соединений, можно найти в указанных выше ссылках. Был также получен селеновый аналог димера $S_6N_4^{2+}$ (с. 80) и изучена его структура, а именно $[SN_2Se_2Se_2N_2S]^{2+}$ [266].

Соединения серы с азотом и галогенами [267–269]

Как и в случае соединений серы с галогенами (с. 38–47), устойчивость соединений N–S–X уменьшается с увеличением атомной массы галогена. Имеется много фтор- и хлорпроизводных, но бром- и иод-соединения практически неизвестны, за исключением нестехиометрических полимеров состава $(SNX_x)_\infty$ (с. 77) и $S(NX)_2$ (с. 88). В отличие от атомов H в имидах серы (с. 83) атомы галогенов присоединяются к сере, а не к азоту. Фторпроизводные известны с 1965 г., однако некоторые хлорпроизводные были получены более столетия назад. Простейшие соединения этого типа — нелинейные тиазилгалогениды состава N≡S–F и N≡S–Cl: они резко отличаются от нитрозилгалогенидов O=N–X. Во всех случаях пáры элементов, связанных напрямую, подчиняются правилу: наиболее

Рис. 15.44. Некоторые гетероциклические соединения серы с азотом, включающие третий гетероэлемент

электроотрицательный атом в последовательности из трех атомов присоединяется к наименее электроотрицательному, например $\{S(NH)\}_4$, $\{N(SF)\}_{1,3,4}$, $\{N(SCl)\}_{1,3}$, O(NF), O(NCl) (формальная электроотрицательность по Полингу: H 2,1; S 2,5; N 3,0; Cl 3,0; O 3,5; F 4,0).

Тиазилфторид NSF — бесцветный, реакционноспособный, едкий газ (т. пл. −89 °C, т. кип. +0,4 °C). Лучше всего его получать действием HgF_2 на взвесь S_4N_4 в CCl_4, однако его можно получить и несколькими другими способами [267]:

$$S_4N_4 + 4HgF_2 \text{ (или } AgF_2) \xrightarrow{CCl_4} 4NSF + 2Hg_2F_2$$

$$S_4N_4 \xrightarrow{IF_5} \{S_4N_4(NSF)_4\} \xrightarrow{50\,^\circ C} S_4N_4 + 4NSF$$

$$SF_4 + NH_3 \longrightarrow NSF + 3HF$$

$$NF_3 + 3S \longrightarrow NSF + SSF_2$$

S_4N_4 также можно фторировать до NSF (и других продуктов), используя F_2 при −75 °C, SeF_4 при −10 °C или SF_4. Геометрические параметры молекулы NSF были определены методом микроволновой спектроскопии: длины связей N–S 0,145 нм, S–F 0,164 нм, валентный угол 116,5°. Угол при атоме S очень близок к углу при атоме N в ONX (110–117°, т. 1, с. 413). NSF можно хранить при комнатной температуре в медном или фторопластовом сосуде, но он медленно разлагается в стеклянной емкости (быстрее при 200 °C), образуя смесь OSF_2, SO_2, SiF_4, S_4N_4 и N_2. При комнатной температуре и давлении выше 1 атм он тримеризуется в *цикло*-$N_3S_3F_3$ (см. ниже), но при более низких давлениях он превращается в S_4N_4 с примесью желто-зеленых кристаллов $S_3N_2F_2$; структура последнего соединения неизвестна, но скорее всего это нелинейная и ациклическая частица FSN=S=NSF. $N_3S_3F_3$ лучше получать фторированием *цикло*-$N_3S_3Cl_3$ с помощью AgF_2 в CCl_4. Тетрамер *цикло*-$N_4S_4F_4$ не образуется при полимеризации мономера NSF, но может быть легко получен фторированием S_4N_4 горячей суспензией AgF_2 в CCl_4. Некоторые физические свойства этого и других N–S–F-соединений (с. 76) сравниваются в следующей таблице:

Соединение	N≡S–F	$S_3N_2F_2$	$N_3S_3F_3$
Т. пл., °C	−89	83	74,2
Т. кип., °C	+0,4	–	92,5
Соединение	$N_4S_4F_4$	$N{\equiv}SF_3$	$FN{=}SF_2$
Т. пл., °C	153 (разлаг.)	−72	–
Т. кип., °C	–	27,1	−6,7

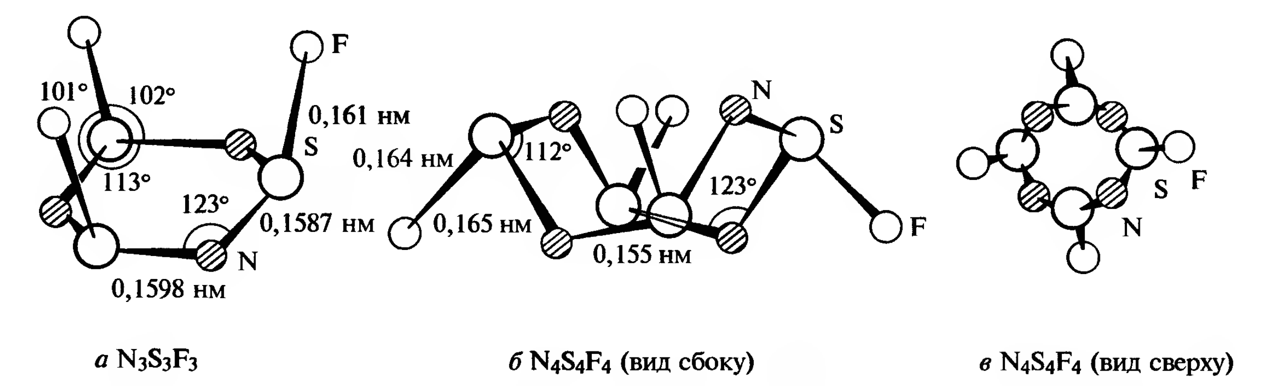


Рис. 15.45. Строение молекул $N_3S_3F_3$ (*а*), $N_4S_4F_4$ (вид сбоку) (*б*) и $N_4S_4F_4$ (вид сверху) (*в*)

Структуры $N_3S_3F_3$ и $N_4S_4F_4$ приведены на рис. 15.45. Особенность первой — слегка складчатое 6-членное кольцо (конформация «кресло») с практически одинаковыми межатомными расстояниями S–N по кольцу и тремя одинаково ориентированными (заслоненными) аксиальными атомами F.

Напротив, в $N_4S_4F_4$ наблюдается выраженное чередование межатомных расстояний S–N и только два атома F аксиальные; следует также отметить, что конформация цикла N_4S_4 здесь сильно отличается от конформации для S_4N_4 (с. 74) или $S_4(NH)_4$ (с. 84). Попытки объяснить эти поразительные структурные различия служат интересным интеллектуальным упражнением [270]. Химические свойства этих различных N–S–F-олигомеров изучены недостаточно. $N_3S_3F_3$ устойчив в сухом воздухе, но подвергается гидролизу в разбавленном водном растворе NaOH, образуя NH_4F и сульфат. Сообщалось, что $N_4S_4F_4$ образует аддукт 1 : 1 со связью через атом N с BF_3, в то время как с AsF_5 или SbF_5 происходит перенос фторид-иона (сопровождаемый детиазилированием кольца) с образованием $[N_3S_3F_2]^+[MF_6]^-$ и $[NS]^+[MF_6]^-$.

В ряду хлорпроизводных рассмотрим соединения N≡S–Cl, *цикло*-$N_3S_3Cl_3$, *цикло*-$N_3S_3Cl_3O_3$ и *цикло*-$N_4S_4Cl_2$; ионные соединения $[S_4N_3]^+Cl^-$, [*цикло*-$N_2S_3Cl]^+Cl^-$ и [*катена*-$N(SCl)_2]^+[BCl_4]^-$; а также различные изомерные оксо- и фтор-хлор-производные. Тиазилхлорид NSCl лучше всего получать пиролизом тримера в вакууме при 100 °C. Его можно также получить по реакции Cl_2 с NSF (отметим, что $NSF + F_2 \longrightarrow NSF_3$) и по многим другим реакциям [267]. Это желто-зеленое газообразное вещество, которое при комнатной температуре быстро тримеризуется и изоструктурно с NSF.

Наиболее распространенное соединение в этом ряду — $N_3S_3Cl_3$ (желтые иглы, т. пл. 168 °C), которое может быть получено прямым действием Cl_2 (или $SOCl_2$) на S_4N_4 в CCl_4 и которое всегда получается в реакциях, ведущих к NSCl. Молекула по структуре (рис. 15.46,*а*) очень похожа на $N_3S_3F_3$ и представляет собой слегка складчатое кольцо с одинаковыми межатомными расстояниями S–N, равными 0,1605 нм, и атомами N, расположенными всего на 0,018 нм выше или ниже плоскости, в которой лежат три атома серы. $N_3S_3Cl_3$ чувствителен к влаге и окисляется под действием SO_3 при температуре выше 100 °C до $N_3S_3Cl_3O_3$; при более низких температурах образуется аддукт $N_3S_3Cl_3 \cdot 6\,SO_3$, при 100 °C он диссоциирует до

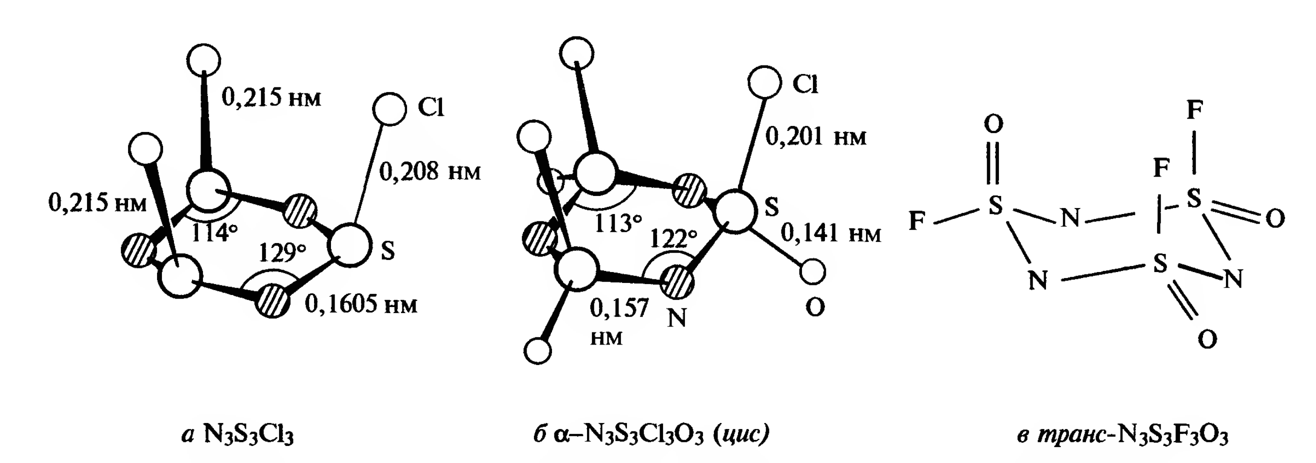


Рис. 15.46. Строение молекул $N_3S_3Cl_3$ (*а*), α-$N_3S_3Cl_3O_3$ (*цис*) (*б*) и *транс*-$N_3S_3F_3O_3$ (*в*)

$N_3S_3Cl_3 \cdot 3SO_3$. Более эффективный способ получения $N_3S_3Cl_3O_3$ — термическое разложение продукта, получаемого реакцией амидосерной (сульфаминовой) кислоты с PCl_5:

$$H_2NSO_3H + 2PCl_5 \longrightarrow 3HCl + OPCl_3 + ClSO_2{-}N{=}PCl_3$$

$$3ClSO_2{-}N{=}PCl_3 \xrightarrow{\text{нагревание}} 3OPCl_3 + (NSClO)_3$$

Это соединение по указанным реакциям получается в двух изомерных формах: α (т. пл. 145 °С) и β (т. пл. 43 °С). Структура α-формы приведена на рис. 15.46,*б*; она родственна со структурой $(NSCl)_3$ с одинаковыми межатомными расстояниями S–N в кольце. Изомерная β-форма может иметь другую конформацию кольца, но более вероятно проявление *цис–транс*-изомерии концевых атомов Cl и O. Фторирование α-$N_3S_3Cl_3O_3$ с помощью KF в CCl_4 дает два изомерных фторида: *цис*-$N_3S_3O_3F_3$ (т. пл. 17,4 °С) и *транс*-$N_3S_3F_3O_3$ (т. пл. –12,5 °С) (рис. 15.46,*в*). Определение структуры двух изомеров было сделано по данным ЯМР ^{19}F. Фторирование с помощью SbF_3 при пониженном давлении дает как монофтор-, так дифторпроизводные $N_3S_3Cl_2FO_3$ и $N_3S_3ClF_2O_3$, каждое из которых имеет по 3 изомера; их можно разделить хроматографически и идентифицировать методом ЯМР ^{19}F, как показано схематически на рис. 15.47. Известны многочисленные другие производные, в которых один или более атомов галогенов замещены на $-NH_2$, $-N{=}SF_2$, $-N{=}PCl_3$, –N=CHPh, $-OSiMe_3$ и т.д.

Другой структурный мотив обнаружен в S_4N_3Cl. Это очень устойчивое соединение желтого цвета содержит катион $S_4N_3^+$ (с. 81) и получается по многим реакциям, например:

$$3S_4N_4 + 2S_2Cl_2 \xrightarrow{CCl_4,\ \text{нагревание}} 4[S_4N_3]^+Cl^-$$

Рис. 15.47. Схематическое изображение трех геометрических изомеров $N_3S_3ClF_2O_3$. Три изомера монофторпроизводного построены точно так же, но атомы Cl и F меняются местами

Хлорид-ион легко замещается другими анионами, получаются, например, оранжево-желтый $[S_4N_3]Br$, бронзового цвета $[S_4N_3]SCN$, $[S_4N_3]NO_3$, $[S_4N_3]HSO_4$ и т.д.

Хлорирование S_4N_4 с помощью NOCl или $SOCl_2$ в полярном растворителе дает $S_3N_2Cl_2$:

$$S_4N_4 + 2NOCl \longrightarrow S_3N_2Cl_2 + {}^1/_2S_2Cl_2 + 2N_2O$$

Кристаллическая структура указывает на ионное строение соединения $[N_2S_3Cl]^+Cl^-$: слегка складчатый пятичленный цикл с одним внешним атомом Cl, как показано на рис. 15.48,*а*. К особенностям структуры этого производного относятся чередование межатомных расстояний S–N и довольно малые углы при двух непосредственно связанных атомах серы. Реакция $[N_2S_3Cl]^+Cl^-$ с бис- (триметилсилил)цианамидом $(Me_3Si)_2NCN$ в MeCN дает темно-красные кристаллы состава N_2S_3NCN (т.е. SNSNS=NCN), в которых практически линейная

а $[N_2S_3Cl]^+$ *б* $N_4S_4Cl_2$ *в* $[N(SCl)_2]^+$

Рис. 15.48. Строение катиона в $[N_2S_3Cl]^+Cl^-$ (*а*), $N_4S_4Cl_2$ (*б*) и $[N(SCl)_2]^+$ (*в*)

группа NCN (176,4°) лежит по диагонали над циклом N_2S_3, причем угол S=N–C равен 119,0° [271]. Другой хлорид может быть получен частичным хлорированием S_4N_4 с помощью Cl_2 в CS_2 при температуре ниже комнатной: одна из трансаннулярных «связей» S···S открывается, получаются желтые кристаллы состава $N_4S_4Cl_2$ (рис. 15.48,*б*), это гетероциклическое производное может быть использовано для получения некоторых других соединений [272].

Реакция NSF_3 с BCl_3 дает ациклический катион $[N(SCl)_2]^+$ в виде соли с анионом BCl_4^- (рис. 15.48,*в*); соединение очень гигроскопично и легко разлагается на BCl_3, SCl_2, S_2Cl_2 и N_2.

Образование нестехиометрических бром- и иодпроизводных политиазила, обладающих высокой электропроводностью, уже рассматривалось ранее (с. 77. В то время как бромирование твердого S_4N_4 газообразным Br_2 дает проводящее соединение $(SNBr_{0,4})_x$, было обнаружено, что реакция с жидким бромом ведет к образованию устойчивого трибромида $[S_4N_3]^+[Br_3]^-$ [273]. Напротив, реакция S_4N_4 с Br_2 в CS_2 приводит к (разделяемой) смеси $[S_4N_3]^+[Br_3]^-$, $[S_4N_3]^+[Br]^-$ и нового ионного соединения $CS_3N_2Br_2$, которое может иметь строение $[S{=}C{-}S{=}N{-}S{=}N]^{2+}\cdot[Br^-]_2$ или $[S{=}C{-}S{=}N{-}S(Br){=}N]^+Br^-$. Известны также бинарные галогениды SN_2Br_2 и SN_2I_2. Так, SF_4 реагирует с $(Me_3Si)_2NI$ в $C_2F_4Cl_2$ при 0 °C с образованием $S(NI)_2$ в виде чувствительного к удару желтого кристаллического порошка, состоящего из молекул I–N=S=N–I в *син-анти*-конфигурации [274]:

0,156 нм
0,209 нм
109°
115°
122°
I–N=S=N–I

Соединения серы с азотом и кислородом [207]

Это классическая область неорганической химии, зародившаяся еще в середине XIX в.; здесь мы дадим лишь краткий обзор ее в целом. Удобнее сначала рассмотреть оксиды серы-азота, а затем амиды, имиды и нитриды серной кислоты. Гидразиды и гидроксиламиды серной кислоты тоже обсуждаются. Некоторые из этих соединений обладают примечательными свойствами, другие участвуют в камерном процессе получения серной кислоты (с. 60). Эта область химии тесно связана с именами великих немецких химиков Э. Фреми (~1845 г.), А. Клауса (~1870 г.), Ф. Рашига (~1885–1925 гг.), В. Траубе (~1890–1920 гг.), Ф. Эфраима (~1910 г.), П. Баумгартена (~1925 г.) и уже в недавнее время М. Бекке-Гёринга (~1955 г.) и Ф. Зееля (~1955–65 гг.).

а) *Оксиды серы-азота.* Диоксид диазота-трисеры $S_3N_2O_2$ лучше всего получать обработкой S_4N_4 кипящим $OSCl_2$ в потоке SO_2:

$$S_4N_4 + 2OSCl_2 \longrightarrow S_3N_2O_2 + 2Cl_2 + S_2N_2 + S$$

Это желтое твердое вещество с ациклической структурой (рис. 15.49,*а*), (ср. с N_2O_5, т. 1, с. 427). Влажный воздух превращает $S_3N_2O_2$ в SO_2 и S_4N_4, в то время как SO_3 окисляет его до $S_3N_2O_5$:

$$S_3N_2O_2 + 3SO_3 \longrightarrow S_3N_2O_5 + 3SO_2$$

Пентаоксид $S_3N_2O_5$ также может быть получен непосредственно из S_4N_4 и SO_3. Он образует бесцветные, сильно преломляющие кристаллы, которые легко гидролизуются до сульфаминовой кислоты:

$$S_3N_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_2NSO_3H + SO_2$$

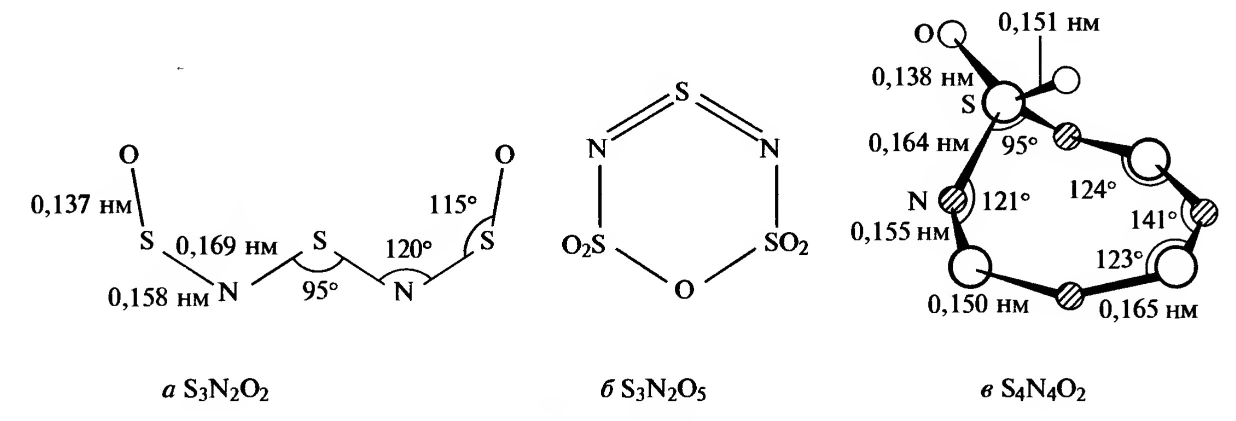
Он имеет циклическую структуру и может рассматриваться как замещенный диамид дисерной кислоты $H_2S_2O_7$ (рис. 15.49,*б*).

Альтернативные методы синтеза оксидов серы-азота можно проиллюстрировать недавно изученной реакцией [275]:

$$S_3N_2Cl_2 + SO_2(NH_2)_2 \xrightarrow[\text{с обратным холодильником}]{CCl_4,\ \text{кипячение}} S_4N_4O_2$$

Продукт образует оранжево-желтые кристаллы (т. пл. 166 °C, с разложением). Он имеет структуру, в которой один атом серы кольца S_4N_4 несет оба атома кислорода. Рентгеновской дифрактометрией показано существенное отклонение от исходной структуры S_4N_4, примечательной особенностью является копланарность фрагмента S_3N_2, наиболее удаленного от группы SO_2 (рис. 15.49,*в*). Если $S_4N_4O_2$ предоставить возможность реагировать с 2 моль SO_3 в жидком SO_2, получатся еще два соединения: известный оксид $S_3N_2O_5$ (рис. 15.49,*б*) и новое зеленовато-черное состава $S_6N_5O_4$, которое состоит из отдельно сложенных в стопки трициклических катион-радикальных димеров $[\{S_3N_2\cdot\}_2]^{2+}$ (рис. 15.39,*б*) и циклического аниона $S_3N_3O_4^-$, т.е. $[(O_2SNSNS(O)_2O]^-$ [276]. Недавно были получены и охарактеризованы многие другие циклические и полициклические N–S–O-производные [277].

б) *Амиды серной кислоты.* Амидосерная кислота (более известная как сульфаминовая кислота $H[H_2NSO_3]$) является классическим неорганиче-



а $S_3N_2O_2$ *б* $S_3N_2O_5$ *в* $S_4N_4O_2$

Рис. 15.49. Строение оксидов серы-азота

ским соединением и важным промышленным химикатом. Формальное замещение обеих гидроксильных групп в серной кислоте ведет к сульфамиду $(H_2N)_2SO_2$ (с. 90), который проявляет явное структурное родство с сульфурилгалогенидами X_2SO_2 (с. 48).

Сульфаминовая кислота может быть получена многими способами, включая добавление гидроксиламина к SO_2 и добавление NH_3 к SO_3:

$$H_2NOH + SO_2 \longrightarrow H[H_2NSO_3]$$

$$NH_3 + SO_3 \longrightarrow H[H_2NSO_3]$$

В промышленности для синтеза используют высокоэкзотермичную реакцию между мочевиной и безводной H_2SO_4 (или разбавленным олеумом):

$$(H_2N)_2CO + 2H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 + H[H_2NSO_3] + NH_4[HSO_4]$$

Соли получают прямой нейтрализацией кислоты соответствующими оксидами, гидроксидами или карбонатами. Сульфаминовая кислота представляет собой сухое, нелетучее, негигроскопичное бесцветное кристаллическое вещество со значительной устойчивостью. Она плавится при 205 °C, начинает разлагаться при 210 °C, а при 260 °C быстро превращается в смесь SO_2, SO_3, N_2, H_2O и т.д. Она является сильной кислотой (константа диссоциации $1{,}01 \cdot 10^{-1}$ при 25 °C, растворимость около 25 г на 100 г H_2O) и в связи со своей физической формой и устойчивостью служит удобным стандартом для ацидометрии. В год производится более 50 000 т сульфаминовой кислоты, главные области ее применения таковы: очистка металлов, удаление накипи, моющие средства и стабилизаторы хлора в водных растворах [278]. Ее соли применяются в антипиренах, для уничтожения сорняков и для получения гальванических покрытий.

В твердом состоянии сульфаминовая кислота образует сетку сильных водородных связей, которые лучше описывать с использованием представления о цвиттер-ионах $^{+}H_3NSO_3^{-}$, чем формулой аминосерной кислоты $H_2NSO_2(OH)$. Цвиттер-ион имеет заторможенную конфигурацию, как показано на рис. 15.50,*а*, а расстояние S–N заметно длиннее, чем в сульфамат-ионе или сульфамиде.

а $^{+}H_3NSO_3^{-}$ сульфаминовая кислота *б* $[H_2NSO_3]^{-}$ сульфамат-ион *в* $(H_2N)_2SO_2$ сульфамид

Рис. 15.50. Строение сульфаминовой кислоты (*а*), сульфамат-иона (*б*) и сульфамида (*в*)

Разбавленные растворы сульфаминовой кислоты устойчивы при комнатной температуре в течение многих месяцев, но при более высоких температурах протекает гидролиз до $NH_4[HSO_4]$. Соли щелочных металлов устойчивы в нейтральной и щелочной средах даже при температуре кипения. Сульфаминовая кислота в воде ведет себя как одноосновная кислота (см. структуру сульфамат-иона на рис. 15.50,*б*). В жидком аммиаке сульфаминовая кислота ведет себя как двухосновная кислота, например, с Na она образует $NaNHSO_3Na$. Под действием Cl_2, Br_2 и ClO_3^- она окисляется до азота и сульфат-иона, например:

$$2H[H_2NSO_3] + KClO_3 \longrightarrow N_2 + 2H_2SO_4 + KCl + H_2O$$

Концентрированная HNO_3, взаимодействуя с сульфаминовой кислотой, дает чистый N_2O, в то время как водный раствор азотистой кислоты HNO_2 реагирует количественно, образуя N_2:

$$H[H_2NSO_3] + HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + H_2O + N_2O$$

$$H[H_2NSO_3] + NaNO_2 \xrightarrow{\text{подкисление}} NaHSO_4 + H_2O + N_2$$

Последняя реакция находит применение в объемном химическом анализе. Применение сульфаминовой кислоты для стабилизации хлорированной воды основано на равновесии обратимой реакции образования N-хлорсульфаминовой кислоты, которая сокращает потери хлора за счет испарения и медленно высвобождает хлорноватистую кислоту в обратимом процессе:

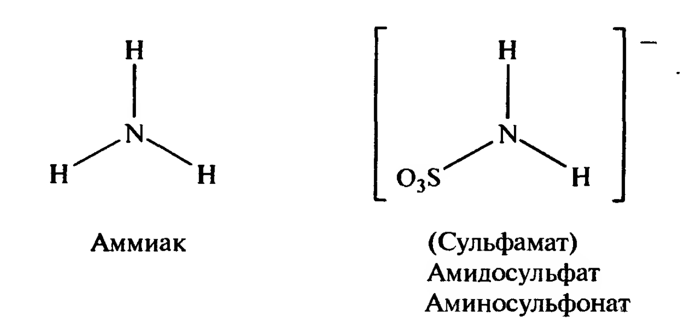
$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + HCl$$

$$H[H_2NSO_3] + HOCl \rightleftharpoons HN(Cl)SO_3H + H_2O$$

$$HOCl \longrightarrow HCl + {}^1/_2O_2$$

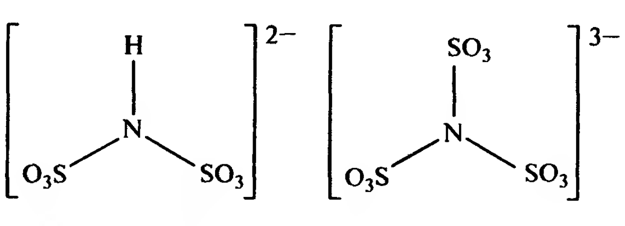
Сульфамид $(H_2N)_2SO_2$ можно получить аммонолизом SO_3 или O_2SCl_2. Это бесцветные кристаллы с температурой плавления 93 °С, выше этой температуры начинается разложение. Он растворяется в воде, образуя нейтральный раствор неэлектролита, но в кипящей воде разлагается до аммиака и серной кислоты. Структуру сульфамида (рис. 15.50,*в*) можно сравнить со структурой серной кислоты $(HO)_2SO_2$ (с. 59) и сульфурилгалогенидов X_2SO_2 (с. 48).

в) Имидо- и нитридо-производные серной кислоты. В предыдущем разделе сульфамат-ион и родственные частицы рассмотрены как производные, образованные замещением групп OH в $(HO)SO_3^-$ или $(HO)_2SO_3$ на группы NH_2. Их можно также представить как сульфонаты аммиака, в котором каждый атом водорода последовательно замещается на SO_3^- (или на SO_3H):



Аммиак

(Сульфамат)
Амидосульфат
Аминосульфонат



Имидодисульфат
Имидодисульфонат

Нитридотрисульфат
Нитрилотрисульфонат

Оба типа названий соединений используются в литературе. Свободная имидодисерная кислота $HN(SO_3H)_2$ (которая изоэлектронна с дисерной кислотой $H_2S_2O_7$, с. 58) и свободная нитридотрисерная кислота $N(SO_3H)_3$ неустойчивы, но их соли хорошо изучены и подробно описаны.

Производные имидодисерной кислоты могут быть получены из мочевины с помощью меньшего количества серной кислоты, чем для получения сульфаминовой кислоты (с. 89):

$$4(H_2N)_2CO + 5H_2SO_4 \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{умеренное}} 4CO_2 + 2NH(SO_3NH_4)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Добавление водного раствора KOH высвобождает NH_3 и приводит к выделению кристаллов $HN(SO_3K)_2$ после выпаривания растворителя. Все три атома H в $HN(SO_3H)_2$ могут быть замещены на NH_4 или M^I, например, непосредственная реакция NH_3 и SO_3 дает соль триаммония:

$$4NH_3 + 2SO_3 \longrightarrow NH_4[N(SO_3NH_4)_2]$$

Имидодисульфаты также могут быть получены гидролизом нитридотрисульфатов (см. далее). На рис. 15.51 сравниваются структуры имидодисульфат- и дисульфат-ионов, определенные для калиевых солей. Полезно также провести сравнение с

$$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{N}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O} \end{array}\right]^{2-} \quad \left[\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{SO}_3\right]^{2-}$$

(имидодисульфат-ион: 0,145 нм; 0,166 нм; 126°; 106°; 113°; дисульфат-ион: 0,144 нм; 0,165 нм; 124°; 105°; 114°)

Рис. 15.51. Сравнение структур имидодисульфат-иона и дисульфат-иона в их калиевых солях

гидроксиламиновым производным $K[HN(OH)SO_3]$ (см. далее).

Фтор- и хлорпроизводные имидодисерной кислоты могут быть получены реакцией HSO_3F или HSO_3Cl (а не H_2SO_4) с мочевиной:

$$(H_2N)_2CO + 3HSO_3F \longrightarrow CO_2 + HN(SO_2F)_2 + [NH_4][HSO_4] + HF$$

$HN(SO_2F)_2$ плавится при 17 °C, кипит при 170 °C, его можно фторировать далее с помощью F_2 при комнатной температуре с образованием $FN(SO_2F)_2$ (т. пл. –79,9 °C, т. кип. 60 °C). Хлорпроизводное $HN(SO_2Cl)_2$ — белое кристаллическое соединение (т. пл. 37 °C); с наилучшим выходом получается из сульфаминовой кислоты с помощью такой последовательности реакций:

$$2PCl_5 + H_2NHSO_3 \longrightarrow Cl_3P{=}NSO_2Cl + OPCl_3 + HCl$$

$$Cl_3P{=}NSO_2Cl + ClSO_3H \longrightarrow HN(SO_2Cl)_2 + OPCl_3$$

Соли нитридотрисерной кислоты $N(SO_3M^I)_3$ легко получаются по экзотермической реакции нитритов с сульфитами или гидросульфитами в горячем водном растворе:

$$KNO_2 + 4KHSO_3 \longrightarrow N(SO_3K)_3 + K_2SO_3 + 2H_2O$$

При охлаждении раствора кристаллизуются дигидраты. Такие соли устойчивы в щелочных растворах, но подвергаются гидролизу в кислой среде до имидодисульфата (и затем медленно до сульфаминовой кислоты):

$$[N(SO_3)_3]^{3-} + H_3O^+ \longrightarrow [HN(SO_3)_2]^{2-} + H_2SO_4$$

г) Гидразиновые и гидроксиламиновые производные серной кислоты. Гидразинсульфоновая кислота $H_2NNH \cdot HSO_3$ получается в виде своей гидразиниевой соли при взаимодействии безводного N_2H_4 с разбавленным газообразным SO_3 или с его пиридиновым аддуктом:

$$C_5H_5NSO_3 + 2N_2H_4 \longrightarrow C_5H_5N + [N_2H_5]^+[H_2NNHSO_3]^-$$

Свободная кислота одноосновна, $pK = 3{,}85$; она намного легче гидролизуется, чем сульфаминовая кислота, и обладает восстановительными свойствами, сравнимыми со свойствами гидразина. Подобно сульфаминовой кислоте в твердом состоянии она существует в виде цвиттер-иона $^+H_3NNHSO_3^-$.

Симметричная гидразиндисульфоновая кислота может быть получена по реакции гидразинсульфоната с хлорсульфатом:

$$H_2NNHSO_3^- + ClSO_3^- \longrightarrow HCl + [O_3SNHNHSO_3]^{2-}$$

Окисление соли калия с помощью HOCl ведет к азодисульфонату $KO_3SN{=}NSO_3K$. Известны многочисленные другие симметричные и несимметричные производные гидразинполисульфоната.

С гидроксиламином NH_2OH четыре из пяти возможных сульфонатных производных были получены как анионы следующих кислот:

- $HONHSO_3H$: гидроксиламин-N-сульфоновая кислота
- $HON(SO_3H)_2$: гидроксиламин-N,N-дисульфоновая кислота
- $(HSO_3)ONHSO_3H$: гидроксиламин-O,N-дисульфоновая кислота
- $(HSO_3)ON(SO_3H)_2$: гидроксиламин-трисульфоновая кислота

Первое из них может быть получено осторожным гидролизом N,N-дисульфоната, который сам получается реакцией SO_2 и нитрита в холодном щелочном растворе:

$$KNO_2 + KHSO_3 + SO_2 \longrightarrow HON(SO_3K)_2$$

Калиевая соль легко кристаллизуется из холодного раствора, предотвращая таким образом реакцию с гидросульфатом с образованием нитридотрисульфата (с. 90). Структура гидроксиламин-N-сульфонат-иона показана на рис. 15.52,*а*. Родственный ему N-нитрозогидроксиламин-N-сульфонат-ион (рис. 15.52,*б*) может быть получен непосредственно при поглощении NO щелочным раствором K_2SO_3: все шесть атомов ONN(O)SO лежат в одной плоскости, а межатомные расстояния отвечают одинарной связи S–N и заметному дополнительному π-связыванию атомов N–N.

а б в

Рис. 15.52. Строение различных S–N-оксоанионов: гидроксиламин-N-сульфонат (*а*); N-нитрозогидроксиламин-N-сульфонат (*б*); димерный анион соли Фреми $\{K_2[ON(SO_3)_2]\}_2$ (*в*)

Окисление гидроксиламин-N,N-дисульфоната с помощью перманганата или PbO_2 дает интересное соединение — нитрозодисульфонат $K_2[ON(SO_3)_2]$: он впервые был получен Фреми в виде желтого твердого вещества, которое оказалось димерным и диамагнитным благодаря образованию длинных связей N···O в кристалле (рис. 15.52,*в*). Однако в водном растворе анион обратимо диссоциирует на темно-фиолетовые парамагнитные мономерные ионы $[ON(SO_3)_2]^{2-}$.

Гидроксиламинтрисульфонаты, например $(KO_3S)ON(SO_3K)_2$, получают по реакции K_2SO_3 с нитрозодисульфонатом калия (соль Фреми). Подкисление продукта приводит к быстрому гидролизу до O,N-дисульфоната, который может быть выделен как индивидуальный продукт:

$$(KO_3S)ON(SO_3K)_2 + H_2O \longrightarrow (KO_3S)ONH(SO_3K) + KHSO_4$$

Давно уже было высказано предположение, что сульфониевые кислоты, содержащие азот, представляют собой важные промежуточные продукты в синтезе серной кислоты камерным методом (в свинцовых камерах) (с. 60); как показано Ф. Зеелем и его сотрудниками, решающая стадия данного процесса — окисление сульфит-ионов с помощью нитрозил-иона NO^+:

$$SO_3^{2-} + NO^+ \longrightarrow [ONSO_3]^- \xrightarrow{NO^+} 2NO + SO_3$$

Полагают, что ионы NO^+ образуются в следующей последовательности реакций:

$$NO + {}^1/_2O_2 \longrightarrow NO_2 \text{ газовая фаза}$$

$$\left.\begin{array}{l} NO_2 + NO + H_2O \longrightarrow 2\{ONOH\} \\ SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3 \end{array}\right\} \text{реакции на поверхности}$$

$$H_2SO_3 \longrightarrow H^+ + HSO_3^-$$

$$\{OHON\} + H^+ \longrightarrow NO^+ + H_2O$$

Нитрозосульфонатный промежуточный продукт $[ONSO_3]^-$ может также реагировать с SO_3^{2-}, образуя гидроксиламиндисульфонат-ион, который аналогичным образом может быть окислен с помощью NO^+:

$$[ON(SO_3)_2]^{3-} + NO^+ \longrightarrow N_2O + SO_3 + SO_4^{2-}$$

В параллельной реакции промежуточный продукт $[ONSO_3]^-$ может взаимодействовать с SO_2 с образованием нитрилотрисульфоната:

$$[ON(SO_3)_2]^{3-} + SO_2 \longrightarrow [N(SO_3)_3]^{3-}$$

Последний затем реагирует с NO^+, образуя N_2, SO_3 и SO_4^{2-}.

д) Некоторые другие соединения азота и серы. Имеется бесчисленное множество органических соединений, содержащих серу и азот, которые выходят за рамки данного учебника. Даже при отсутствии в составе этих соединений скелета из атомов углерода можно обнаружить широкое разнообразие новых реакций и структурных типов. Об этом можно судить по схеме, приведенной на с. 92, которая далеко не полная и содержит только отдельные примеры [279–282].

Литература

1 Библия. Бытие, *19,* 24: «И тогда Господь пролил над Содомом и Гоморрой огненный дождь и божий огонь пал с неба.». Другие упоминания огненного дождя в Библии находятся в Второзаконии *29,* 23: Иов *18,* 15; Псалом *11,* 6; Исайя *30,* 33; Иезекиль *38,* 22; Апокалипсис *19,* 20; и т.д. «И пролил Господь на Содом и Гоморру дождем серу и огнь... Вот, дым поднимается от земли, как дым от печи...»

2 Гомер, *Одиссея,* Книга 22, 481: «Принеси мне серу, она очистит всю грязь, и принеси мне огня, чтобы я мог очистить мой дом серой».

3 Плиний Старший (23–79 гг. н.э.) описывал серу в некоторых из своих многочисленных книг, впоследствии опубликованных в его главной работе «Естественная история»

4 A.R. Butler, *Chem. in Britain,* 1119–1121 (1988); а также исследования Джозефа Нидхэма, Кембридж, Великобритания.

5 J.W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry,* Vol. 10, Chap. 57, pp. 1–692, Longmans, Green, London, 1930.

6 *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie,* System Number 9A *Schwefel,* pp. 1–60, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1953.

7 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements,* Sulfur, pp. 52–73, Journal of Chemical Education, Easton, 1956.

8 T.K. Derry, T.I. Williams, A *Short History of Technology,* Oxford University Press, Oxford, 1960 (справочные данные).

9 R.W. Fairbridge, *Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences,* Van Nostrand, New York, 1972. См. разделы: геохимическая классификация элементов; сульфаты; восстановление сульфатов микробное; сульфиды; сульфосоли; сера; круговорот серы; фракционирование изотопов серы в биохимических процессах и т.д. С. 1123–1158.

10 M.V. Ivanov, J.R. Frenet (eds.). *The Global Biogeochemical Sulfur Cycle,* SCOPE Report 19, Wiley, Chichester, 1983, 495 pp.

11 A. Müller, B. Krebs (eds.), *Sulfur: Its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmo-sphere and Technology,* Elsevier, Amsterdam, 1984, 512 pp.

12 P. Brimblecombe, A.Y. Lein (eds.). *Evolution of the Global Biogeochemical Sulfur Cycle,* SCOPE Report 39, Wiley, Chichester, 1989, 276 pp.

13 E.S. Salzman, W.J. Cooper (eds.), *Biogenic Sulfur in the Environment,* ACS Symposium Series No 393, Amer. Chem. Soc., Washington, DC, 1989, 584 pp.

14 W.L. Orr, C.M. White (eds.), *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels,* ACS Symposium Series, No 429, Amer. Chem. Soc., Washington, DC, 1990, 720 pp.

15 H.R. Krouse, V.A. Grinenko (eds.), *Stable Isotopes; Natural and Anthropogenic Sulfur in the Environment,* SCOPE Report 43, Wiley, Chichester, 1991, 466 pp.

16 R.W. Howarth, J.W.B. Stewart, M.V. Ivanov (eds.), *Sulfur Cycling on the Continents,* SCOPE Report 48, Wiley, Chichester, 1992, 372 pp.

17 D.A. Dunnette, R.J. O'Brien (eds.). *The Science of Global Change: The Impact of Human Activities on the Environment,* ACS Symposium Series No. 483, Amer. Chem. Soc., Washington, DC, 1992, 498 pp.
18 W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, (transl. by D.R. Terrell), *Industrial Inorganic Chemistry,* VCH, Weinheim, 1989, pp. 105–108.
19 W. Haynes, *Brimstone: The Stone that Burns,* Van Nostrand, Princeton, 1959, 308 pp. (История процесса Фраша в серной промышленности.)
20 J.R. West (ed.). *New Uses of Sulfur,* Advances in Chemistry Series No 140, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1975, 230 pp.
21 D.J. Bourne (ed.). *New Uses of Sulfur — II,* Advances in Chemistry Series No 165, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1978, 282 pp.
22 U.H.F. Sander, H. Fischer, U. Rothe, R. Kola, (Engl. edn. prepared by A.I. More), *Sulfur, Sulfur Dioxide, Sulfuric Acid: Industrial Chemistry and Technology,* British Sulfur Corporation, London, 1984, 428 pp.
23 J. Donohue, *The Structures of the Elements,* Sulfur, pp. 324–369, Wiley, New York, 1974.
24 B. Meyer, *Chem. Revs.,* **76**, 367–388, (1976).
25 M. Schmidt, Chap. 1, pp. 1–12 в [21].
26 L.K. Templeton, D.H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.,* **15**, 1999–2001 (1976).
27 R. Steudel, R. Reinhardt, F. Schuster, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **16**, 715 (1977).
28 R. Reinhardt, R. Steudel, F. Schuster, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **17**, 57–58 (1978).
29 L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA,* **35**, 495–499 (1949).
30 T. Debaerdemaeker, A. Kutoglu, *Naturwissenschaften,* **60**, 49 (1973).
31 T. Debaerdemaeker, E. Hellner, A. Kutoglu, M. Schmidt, E. Wilhelm, *Naturwissenschaften,* **60**, 300 (1973).
32 H. Nielsen, Sulfur isotopes, in E. Jäger, J.C. Hunziker (eds.), *Lectures in Isotope Geology,* pp. 283–312, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
33 R.H. Herber, Sulfur-35, in R.H. Herber (ed.), *Inorganic Isotopic Syntheses,* pp. 193–214, Benjamin, New York, 1962.
34 C. Rodger, N. Sheppard, C. McFarlane, W. McFarlane, in R.H. Harris, B.E. Mann (eds.), *NMR and the Periodic Table,* pp. 401–402, Academic Press, London, 1978. H.C.E. McFarlane, W. McFarlane, in J. Mason (ed.) *Multinuclear NMR,* Plenum Press, New York, 1987, pp. 417–435.
35 T.J. Greenhough, B.W.S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *Inorg. Chem.,* **18**, 3543–3548 (1979). См. также L.Y. Goh, T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1474–1475 (1986).
36 I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller, K. Haug, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **24**, 228–229 (1985).
37 P.H.W. Lau, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.,* **100**, 7077–7079 (1978).
38 R.D. Adams, *Polyhedron,* **4**, 2003–2025 (1985).
39 R.D. Adams, J.E. Babin, M. Tasi, *Inorg. Chem.,* **25**, 4460–4461 (1986).
40 J.L. Seela, J.C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1258–1260 (1987).
41 H.F. Franzen, J.G. Smeggil, *Acta Cryst.,* **B26**, 125–129 (1970).
42 J.P. Owens, B.R. Conard, H.F. Franzen, *Acta Cryst.,* **23**, 77–82 (1967).
43 J.L. Vidal, R.A. Fiato, L.A. Crosby, R.L. Pruett, *Inorg. Chem.,* **17**, 2574–2582 (1978).
44 G. Ciani, L. Garlaschelli, A. Sironi, S. Martinengo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 563–565 (1981).
45 M. Schmidt, U. Görl, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **26**, 887–888 (1987).
46 T.L. Gilchrist, J.E. Wood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1460–1461 (1992).
47 I. Hargittai, *The Structure of Volatile Sulfur Compounds,* D. Reidel Publ. Co., (Kluwer Academic Publ.), Dordrecht, 1985, 301 pp.
48 R.J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.,* **8**, 315–352 (1979).
49 T.A.O'Donnell, *Chem. Soc. Rev.,* **16**, 1–43 (1987).
50 N. Burford, J. Passmore, J.C.P. Sanders, Chap. 2 in J.F. Liebman, A. Greenberg (eds.), *From Atoms to Polymers: Isoelectronic Analogies,* 1989, pp. 53–108.
51 R.C. Burns, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.,* **19**, 1423–1432 (1980).
52 H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **14**, 322–329 (1975).
53 F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **19**, 65 (1980).
54 M.J. Atherton, J.H. Holloway, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.,* **22**, 171–198 (1979).
55 A. Müller, W. Jaegermann, *Inorg. Chem.,* **18**, 2631–2633 (1979).
56 W. Clegg, N. Mohan, A. Müller, A. Neuman, W. Rittner, G.M. Sheldrick, *Inorg. Chem.,* **19**, 2066–2069 (1980).
57 A. Müller, W. Eltzner, N. Mohan, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **18**, 168–169 (1979).
58 V. Küllmer, E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 782–783 (1977).
59 R.C. Elder, M. Trkula, *Inorg. Chem.,* **16**, 1048–1051 (1977).
60 V.A. Uchtman, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.,* **91**, 3756–3763 (1969).
61 D.L. Stevenson, V.R. Magnuson, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.,* **89**, 3727–3732 (1967).
62 A. Müller, W.-O. Nolte, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **17**, 279 (1978); A. Müller, W.-O. Nolte, B. Krebs, *Inorg. Chem.,* **19**, 2835–2836 (1980).
63 F.R. Fronczek, R.E. Marsh, W.P. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.,* **104**, 3382–3385 (1982).
64 C. Floriano, S. Gambarotta, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* 2099–2103 (1987).
65 F. Sécheresse, J.M. Manoli, C. Potvin, *Inorg. Chem.,* **25**, 3967–3971 (1986).
66 H. Ogino, H. Tobita, S. Inomata, M. Shimoi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 586–587 (1988).
67 P.M. Treichel, R.A. Crane, K.J. Haller, *Polyhedron,* **9**, 1893–1899 (1990).
68 P.E. Jones, L. Katz, *Acta Cryst.,* **B25**, 745–752 (1969).
69 R.D. Gillard, F.L. Wimmer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 936–937 (1978).
70 S. Heřmánek, J. Plešek, *Coll. Czech. Chem. Comm.,* **35**, 2488–2493 (1970).
71 A. Werner, *Ber.,* **47**, 3057–3094 (1914).
72 F.G. Mann, *J. Chem. Soc.,* 412–419 (1933).
73 E.W. Abel, M. Booth, K.G. Orrell, *J. Organometall. Chem.,* **160**, 75–79 (1978).
74 F.G. Riddell, R.D. Gillard, F.L. Wimmer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 332–333 (1982).
75 D. Coucouvanis, D. Swenson, P. Stremple, N.C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.,* **101**, 3392–3394 (1979).
76 W. Clegg, G. Christou, C.D. Garner, G.M. Sheldrick, *Inorg. Chem.,* **20**, 1562–1566 (1981).

77 D.A. Wrobleski, D.T. Cromer, J.V. Ortiz, T.B. Rauchfuss, R.R. Ryan, A.P. Sattelberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 174–175 (1986).
78 R.M.H. Banda, D.C. Craig, I.G. Dance, M.L. Scudder, *Polyhedron*, **8**, 2379–2383 (1989).
79 E. Ramli, T.B. Rauchfuss, C.L. Stern, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4043–4044 (1990).
80 S. Dhingra, M.G. Kanatzids, *Polyhedron*, **10**, 1069–1073 (1991). См. также W. Bubenheim, U. MUller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 620, 1607–1612 (1994)(о соединении $[In(\eta^2\text{-}S_4)(\eta^2\text{-}S_6)Cl]^-$).
81 A.J. Banister et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 105–107 (1990).
82 A. Müller, F.-W. Baumann, H. Bögge, M. Römer, E. Krickemeyer, K. Schmitz, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **23**, 632–633 (1984).
83 A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, D. Bergmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 384–385 (1984).
84 J. Sola, Y. Do, J.M. Berg, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7784–7786 (1983).
85 M. Draganjac, T.B. Rauchfuss, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 742–757 (1985).
86 A. Weiss, R. Plass, Al. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **283**, 390–400 (1956).
87 C.G. Kuehn, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 689–702 (1976).
88 T. Ramasami, A.G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **15**, 1010–1014 (1976).
89 I.M. Blacklaws, E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 753–758 (1978).
90 S.M. Nelson, F.S. Esho, M.G.B. Drew, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 388–389 (1981).
91 F.M. Conroy-Lewis, S.J. Simpson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 388–389 (1991) (и ссылки из этой работы).
92 S. Crawle, J. R. Hartman, D.J. Watkin, S.R. Cooper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1083–1084 (1986); C.M. Thorne, S.C. Rawle, G.A. Admans, S.R. Cooper, *ibid.*, 306–307 (1987); S.C. Rawle, S.R. Cooper, *ibid.*, 308–309 (1987); T. Yoshida, T. Adachi, M. Kaminaka, T. Ueda, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4872–4873 (1988). См. также W. Tremel, B. Krebs, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1527–1529 (1986).
93 R.L. Martin, in D. Banerjea (ed.), *Coordination Chemistry — 20*, (International Conf. Calcutta, 1979) pp. 255–265, Pergamon Press, Oxford, 1980.
94 R. Eisenberg, *Prog. Inorg. Chem.*, **12**, 295–369 (1970).
95 R.P. Burns, C.A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **22**, 303–348 (1979); R.P. Burns, F.P. McCullough, C.A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **23**, 211–280 (1980).
96 A.M. Bond, R.L. Martin, *Coord. Chem. Revs.*, **54**, 23–98 (1984).
97 W.E. Geiger, T.E. Mines, F.E. Senftleber, *Inorg. Chem.*, **14**, 2141–2147 (1975); W.E. Geiger, C.S. Allen, T.E. Mines, F.C. Senftleber, *Inorg. Chem.*, **16**, 2003–2008 (1977).
98 F. Jellinek, Sulfides, Chap. 19 in G. Nickless (ed.), *Inorganic Sulfur Chemistry*, pp. 669–747, Elsevier, Amsterdam, 1968. Подробный обзор, 631 ссылка.
99 D.J. Vaughan, J.R. Craig, *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978, 493 pp. Подробное обсуждение строения и свойств сульфидных минералов.
100 C.B. Alcock, *Principles of Pyrometallurgy*, Chap. 2, pp. 15 ff. Academic Press, London, 1967.
100a H. Sabrowsky. P. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **616**, 183–185 (1992).
101 N.N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, Chap. 3, pp. 37–61; 153–155, Butterworths, London, 1968.
102 F. Hulliger, *Struct. Bonding* (Berlin), **4**, 83–229 (1968). Подробный обзор (532 ссылки, 65 структурных диаграмм и приложение на 34 страницах, где собраны сведения об известных фазах и их физических свойствах).
103 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т. Пер. с англ. Т. 2, с. 495–542. — М.: Мир, 1987.
104 I. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.*, **41**, 637–803 (1994). Подробный обзор (503 ссылки, 100 структурных диаграмм, табулированные данные на 40 страницах).
105 H. Foppl, E. Busmann, F.-K. Frorath, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **314**, 12–30 (1962).
106 H.G. von Schnering, N.-K. Goh, *Naturwissenschaften*, **61**, 272 (1974).
107 R. Tegman, *Acta Cryst.*, **B29**, 1463–1469 (1973).
108 B. Kelly, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1314–1316 (1976).
109 S.C. Abrahams, E. Grison, *Acta Cryst.*, **6**, 206–213 (1953).
110 G. Weddiden, H. Kleinschmager, S. Hoppe, *J. Chem. Res. (S)*, 96 (1978); *(M)*, 1101–1112 (1978).
111 G.J. Janz et al., *Inorg. Chem.*, **15**, 1751–1754, 1755–1759, 1759–1763 (1976).
112 J.W. Mellor, A *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 10, pp. 114–161, Longmans, London, 1930.
113 F. Fehér, Liquid hydrogen sulfide, Chap. 4 in J.J. Lagowski (ed.), *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Vol. 3, pp. 219–240, Academic Press, New York, 1970.
114 A.N. Fitch, J.K. Cockroft, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 515–516 (1990).
115 M. Widmer, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 266–271 (1964).
116 K.O. Christe, *Inorg. Chem.*, **14**, 2230–2233 (1975).
117 R. Minkwitz, R. Krause, H. Härtner, W. Sawodny, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **593**, 137–146 (1991).
118 M. Schmidt, W. Siebert in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Chap. 23, pp. 826–842, Pergamon Press, Oxford, 1973.
119 P. Seel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **16**, 297-333 (1974).
120 F.A. Cotton, J.W. George, J.S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, **28**, 994–995 (1958); E. Muetterties, W.D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1084–1088 (1959).
121 P.J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1003–1012 (1977).
122 G.M. Schwenzer, H.F. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1393–1397 (1975).
123 J. Bittner, J. Fuchs, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **551**, 182–190 (1988).
124 L. Hedberg, K. Hedberg, *J. Phys. Chem.*, **86**, 598–602 (1982).
125 H. Bock, J.E. Boggs, G. Kleemann, D. Lentz, H. Oberhammer, E.M. Peters, K. Sepelt, A. Simon, B. Solouki, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 944–945 (1979).
126 A.P. Hagen, D.L. Terrell, *Inorg. Chem.*, **20**, 1325–1326 (1981).
127 D.D. Desmarteau, H.H. Eysel, H. Oberhammer, H, Günther, *Inorg. Chem.*, **21**, 1607–1616 (1982).
128 J.S. Thrasher, N.S. Hosmane, D.E. Maurer, A.F. Clifford, *Inorg. Chem.*, **21**, 2506–2508 (1982).
129 R.B. Harvey, S.H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 859–864 (1954).
130 R.A. De Marco, J.M. Shreeve, *Adv. Inorg. Chew. Radiochem.*, **16**, 109–176 (1974).
131 A.W. Jache. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **16**, 177–200 (1974).
132 K.D. Gupta, R. Mews, A. Waterfeld, J.M. Shreeve, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.*, **25**, 275–278 (1986).

133 J. Bittner, R. Gerhardt, K. Moock, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **602**, 89–96 (1991).
134 D. Viets, W. Heilemann, A. Waterfeld, R. Mews, S. Besser, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, W.-D. Stohrer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1017–1019 (1992).
135 R. Damerius, K. Seppelt, J.S. Thrasher, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 769–770 (1989).
136 W. Saak, G. Henkel, S. Pohl, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **23**, 150 (1984).
137 B. Pötter, K. Seppelt, A. Simon, E.-M. Peters, B. Hettich, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 980–985 (1985).
138 D.A. Dixon, B.E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2688–2691 (1986).
139 R. Gerhardt, T. Grelbig, J. Buschmann, P. Luger, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1534–1536 (1988).
140 J. Jacobs, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1221–1226(1993).
141 O. Lösking, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 1255–1256 (1989).
142 J.S. Thrasher, K.V. Madappat, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 1256–1258 (1989).
143 C.J. Marsden, R.D. Brown, P.D. Godfrey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 399–401 (1979).
144 R.J. Rossen, F.R. Whitt, *J. Appl. Chem.*, **10**, 229–237 (1960); см. также следующую статью (с. 237–46).
145 R. Steudel, K. Bergemann, M. Kustos, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 117–120 (1994).
146 M. Paulus, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **588**, 69–76 (1990).
147 Ф. Фехер в: Г. Брауэр (ред.), *Руководство по неорганическому синтезу.* В 6 т. Пер. с нем. Т. 2. — М.: Мир, 1985, с. 417–421.
148 G. Mamantov, R. Marassi, F.W. Poulson, S.E. Springer, J.P. Wiaux, R. Huglen, N.R. Smynl, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **41**, 260–261 (1979).
149 A.J. Edwards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1723–1725 (1978).
150 B.H. Christian, M.J. Collins, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **25**, 777–788 (1986) (и ссылки из этой статьи).
151 M. Feuerhan, G. Vahl, *Inorg. Nuclear Chem. Lett.*, **16**, 5–8 (1980).
152 D.K. Padma, *Indian Journal of Chemistry*, **12**, 417–418 (1974).
153 V.G. Vahl, R. Minkwitz, *Inorg. Nuclear Chem. Lett.*, **13**, 213–215 (1977).
154 J. Passmore, P. Taylor, T.K. Whidden, P.S. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 689 (1976). J. Passmore, G. Sutherland, P. Taylor, T.K. Whidden, P.S. White, *Inorg. Chem.*, **20**, 3839–3845 (1981).
155 J. Passmore, G. Sutherland, P.S. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 330–331 (1980). (См. также *Inorg. Chem.*, **21**, 2717–2723 (1982).)
156 J. Passmore, G. Sutherland, P.S. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 901–902 (1979). (См. также *Inorg. Chem.*, **21**, 2717–2723 (1982).)
157 J. Passmore, G. Sutherland, T. Whidden, P.S. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 289–290 (1980). M.P. Murchie, J.P. Johnson, J. Passmore, G.W. Sutherland, M. Tajik, T.K. Whidden, P.S. White, F. Grein, *Inorg. Chem.*, **31**, 273–283 (1992). См. также T. Klapötke, J. Passmore, *Accounts Chem. Research*, **22**, 234–240 (1989).
158 G.A. Bowmaker, D.A. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1146–1151 (1981).
159 R. Minkwitz, H. Prenzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **548**, 91–102 (1987).
160 Y. Tavares-Forneris, R. Forneris, *J. Mol. Structure*, **24**, 205–213 (1975).
161 A. Finch, P.N. Gates, T.H. Page, *Inorg. Chim. Acta*, **25**, L49–L50 (1977).
162 T. Mahmood, J.M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, **24**, 1395–1398 (1985).
163 *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8th edn., Schwefel Oxide, Ergänzungsband **3**, 1980, 344 pp.
164 R. Steudel, T. Sandow, J. Steidel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 180–181 (1980).
165 R. Steudel, J. Steidel, J. Pickardt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 325–326 (1980).
166 W.A. Schenk, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 98–109 (1987).
167 L. Markó, B. Markó-Monostory, T. Madach, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 226--227 (1980).
168 W.A. Schenk, J. Leissner, C. Burschka, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **23**, 806–807 (1984).
169 I.-P. Lorenz, J. Messelhauser, W. Hiller, K. Haug, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **3**, 24–25 (1985).
170 G. Besenei, C.L. Lee, J. Gulinski, S.J. Rettig, B.R. James, D.A. Nelson, M.A. Lilga, *Inorg. Chem.*, **26**, 3622–3628 (1987).
171 J.K. Gong, P.E. Fanwick, C.P. Kubiak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1190–1191 (1990).
172 G.A. Urove, M.E. Welker, *Organometallics*, **7**, 1013–1014 (1988).
173 I.M. Campbell, *Energy and the Atmosphere*, pp. 202–209, Wiley, London, 1977.
174 J. Heicklen, *Atmospheric Chemistry*, Academic Press, New York, 1976, 406 pp.
175 B. Meyer, *Sulfur, Energy, and the Environment*, Elsevier, Amsterdam, 1977, 448 pp.
176 R.B. Husar, J.P. Lodge, D.J. Moore (eds.), *Sulfur in the Atmosphere*, Pergamon Press, Oxford, 1978, 816 pp. Proceedings of the International Symposium at Dubrovnik, September 1977.
177 J.O. Nriagu (ed.), *Sulfur in the Environment.* Part 2. *Ecological Impacts*, Wiley, Chichester, 1979, 494 pp.
178 R.W. Johnson, G.E. Gordon (eds.). *The Chemistry of Acid Rain*, ACS Symposium **349**, 337 pp. (1987). См. также M. Freemantle, *Chem. and Eng. News*, pp. 10–17, May 1, 1995.
179 D.J. Littler (ed.). *Acid Rain*, CEGB Research, Special Issue No. 20, 64 pp. (1987), published by the Central Electricity Generating Board, Southampton S04 4ZB. См. также W.D. Halstead, *CEGB Research* **22**, 3–11 (1988).
180 T.C. Waddington, Liquid sulfur dioxide, Chap. 6 in T.C. Waddington (ed.), *Nonaqueous Solvent Systems*, pp. 253–284, Academic Press, London, 1965. W. Karcher, H. Hecht, *Chemie in Flussigem Schwefeldioxid*, Vol. 3, Part 2, of G. Jander, H. Spaundau, C.C. Addison, *Chemistry in Nonaqueous Ionizing Solvents*, pp. 79–193, Pergamon Press, Oxford, 1967. См. также D.F. Burow, Liquid sulfur dioxide, in J.J. Lagowski (ed.), *Nonaqueous Solvents*, Vol. 3, pp. 138–185, Academic Press, New York, 1970.
181 W.D. Harrison, J.B. Gill, D.C. Goodall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 847–850 (1979); *ibid.*, 2995–2997 (1987); 728–729 (1988).
182 G.J. Kubas, *Inorg. Chem.*, **18**, 182–188 (1979) (и ссылки из этой работы). R.R. Ryan, G.J. Kubas, D.C. Moody, P.G. Eller, *Structure and Bonding*, **46**, 47–100 (1981). Более поздние результаты можно найти в следующих работах: J. Sieler et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **549**, 171–176 (1987); E. Wenschuh et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **600**, 55–60 (1991), **603**, 21–24 (1991); E. Solari, C. Floriani, K. Schenk, *J. Chem.*

Soc., Chem. Commun., 963–964 (1990); D.M.P. Mingos et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1048–1049 (1988); *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1535–1541 (1986); 1509–1522 (1988); 261–268 (1992).

183 A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.*, **12**, 31–81 (1974).

184 R.L. Beddoes, O.S. Mills, *J. Chem. Research* (M), 2772–2789 (1981); (S) 233 (1981); См. также *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 789–790 (1981).

185 P. La Bonville. R. Kugel, J.R. Ferraro, *J. Chem. Phys.*, **67**, 1477–1481 (1977).

186 M. Schmidt, W. Siebert, Oxyacids of Sulfur, Section 2.4 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Chapter 23, pp. 868–98, Pergamon Press, Oxford, 1973.

187 R.L. Kuczkowski, R.D. Suenram, F.J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2561–2566 (1981).

188 T.K. Derry, T.I. Williams, A *Short History of Technology from the Earliest Times to AD 1900*, pp. 268, 534–535, Oxford University Press, Oxford, 1960.

189 L.F. Haber, *The Chemical Industry During the Nineteenth Century*, Oxford University Press, Oxford, 1958, 292 pp; L.F. Haber, *The Chemical Industry 1900–1930*, Oxford University Press, Oxford, 1971, 452 pp.

190 A. Phillips, in R. Thompson (ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, pp. 183–200, The Chemical Society, London, 1977. См. также W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH Publishers, New York, pp. 108–120 (1989).

191 R.J. Gillespie, E.A. Robinson, *Sulfuric Acid*, Chap. 4 in T.C. Waddington (ed.), *Nonaqueous Solvent Systems*, pp. 117–210, Academic Press, London, 1965. Исчерпывающий обзор по теме, около 250 ссылок.

192 N.N. Greenwood, A. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 3474–3484 (1959).

193 K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd edn., Wiley, New York, 1970, 338 pp. (Есть перевод: К. Накамото, *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Пер. с англ. — М.: Мир, 1991.) (См. также *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4904–4908 (1957) — подробные корреляционные таблицы.)

194 G.J. Leigh (ed.). *Nomenclature of Inorganic Chemistry* (The IUPAC 'Red Book'), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990, pp. 268, 269. (Есть перевод: Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 1. — М.: ВИНИТИ, 1979.)

195 J. Flanagan, W.P. Griffith, A.C. Skapski, *J. Chem. Soc., Chem. Common.*, 1574–1575 (1984).

196 G.W. Heunish, *Inorg. Chem.*, **16**, 1411–1413 (1979) (и ссылки из этой работы).

197 См. с. 467–468 в [103] для дополнительных ссылок.

198 C. Elschenbroich, R. Gondrum, W. Massa, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 967–968 (1985).

199 V. Münchow, R. Steudel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 121–126(1994).

200 O. Foss, *IUPAC Additional Publication* (24th International Congress, Hamburg, 1973), Vol. 4, *Compounds of Non-Metals*, pp. 103–113, Butterworths, London, 1974 (и ссылки из этой работы).

201 D. Sülzle, M. Verhoeven, J.K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1533–1534 (1988).

202 R. Maylor, J.B. Gill, D.C. Goodall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001–2003 (1972) (и ссылки в этой работе).

203 D.A. Horner, R.E. Connick, *Inorg. Chem.*, **25**, 2414–2417 (1986).

204 D.K. Breitinger, R. Breiter, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 1651–1656 (1990).

205 M.R. Masson, H.D. Lutz, B. Engelen (eds.) *Sulfites, Selenites and Tellurites*, Pergamon Press, Oxford, 1986, 474 pp.

206 M. Becke-Goehring, E. Fluck, Chap. 3 in C.B. Colburn (ed.), *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Vol. 1, pp. 150–240, Elsevier, Amsterdam, 1966.

207 I. Haiduc, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Part 2, (sulfur-nitrogen heterocycles), pp. 909–983, Wiley, London, 1970.

208 H.G. Heal, *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulfur, Nitrogen and Phosphorus*, Academic Press, London, 1981, 288 pp.

209 H.W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **22**, 239–301 (1979).

210 *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Sulfur-Nitrogen Compounds: Part 1, 288 pp. (1977); Part 2, 333 pp. (1985); Part 3, 325 pp. (1987); Part 4, 272 pp. (1987); Part 5, 276 pp. (1990), Springer Verlag, Berlin.

211 Chia-Si Lu, J. Donohue, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 818–827 (1944). D. Clark, *J. Chem. Soc.*, 1615–1620 (1952).

212 R. Gleiter, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 444–452 (1981); R.D. Harcourt, H.M. Hügel, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **43**, 239–252 (1981); A.A. Battacharyya, A. Battacharyya, R.R. Adkins, A.G. Turner, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7458–7465 (1981); R.C. Haddon, S.R. Wasserman, F. Wudl, G.R.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6687–6693 (1980).

213 A.J. Downs, T.L. Jeffery, K. Hagen, *Polyhedron*, **8**, 2631–2536 (1989).

214 A.W. Cordes, C.G. Marcellus, M.C. Noble, R.T. Oakley, W.T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6008–6012 (1983).

215 U. Thewalt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **15**, 765–766 (1976).

216 G. Wolmershäuser, G.B. Street, *Inorg. Chem.*, **17**, 2685–2686 (1978).

217 J. Weiss, *Z. Naturforsch.*, **16b**, 477 (1961); J. Weiss, *Fortsch. Chem. Forsch.*, **5**, 635–662 (1966).

218 C.J. Thomas, M.N.S. Rao, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 433–436 (1993) (и ссылки из этой работы).

219 F. Edelmann, H.W. Roesky, C. Spang, M. Nolte-Meyer, G.M. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 931 (1986).

220 V.C. Ginn, P.F. Kelly, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *Polyhedron*, **12**, 1135–1139 (1993). P.F. Kelly, R.N. Sheppard, J.D. Woollins, *Polyhedron*, **11**, 2605–2609 (1992). См. также P.F. Kelly, J.D. Woollins, *Polyhedron*, **8**, 2907–2910 (1989).

221 A.G. MacDiarmid, C.M. Mikulski, P.J. Russo, M.S. Saran, A.F. Garito, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 476–477 (1975).

222 M.M. Labes, P. Love, L.F. Nichols, *Chem. Revs.*, **79**, 1–15 (1979). Детальный обзор 150 работ.

223 H. Bock, B. Solouki, H.W. Roesky, *Inorg. Chem.*, **24**, 4425–4427 (1985); E. Besenyei, G.K. Eigendorf, D.C. Frost, *Inorg. Chem.*, **25**, 4404–4408 (1986); M.J. Almond, A.J. Downs, T.L. Jeffery, *Polyhedron*, **7**, 629–634 (1988).

224 F.A. Kennett, G.K. MacLean, J. Passmore, M.N.S. Rao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 851–857 (1982); A.J. Banister, Z.V. Hauptman, J. Passmore, C.-M. Wong, P.S. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2371–2379 (1986).

225 A.J. Banister, Z.V. Hauptman, J.M. Rawson, S.T. Wait, *J. Materials Chem.*, **6**, 1161–1164 (1996).

226 R.W.H. Small, A.J. Banister, Z.V. Hauptman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2188–2191 (1981). T. Chivers, P.W. Codding, R.T. Oakley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 584–585 (1981). T. Chivers, P.W. Codding, W.G. Laidlaw, S.W. Liblong,

R.T. Oakley, M. Trsic, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1186–1192 (1983).
227 H. Garcia-Fernandez, H.G. Heal, G. Teste de Sagey, *Compt. Rend.*, **C275**, 323–326 (1972).
228 H. Garcia-Fernandez, H.G. Heal, G. Teste de Sagey, *Compt. Rend.*, **C282**, 241–243 (1976).
229 T. Chivers, J. Proctor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 642–643 (1978); *Can. J. Chem.*, **57**, 1286–1293 (1979). См. также W.S. Sheldrick, M.N.S. Rao, H.W. Roesky, *Inorg. Chem.*, **19**, 538–543 (1980).
230 O. Glemser, W. Koch, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* **10**, 127 (1971).
231 A. Apblett, A.J. Banister, D. Biron, A.G. Kendrick, J. Passmore, M. Schriver, M. Stojanac, *Inorg. Chem.*, **25**, 4451–4452(1986).
232 G. Hartmann, R. Mews, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 202–203 (1985).
233 J.D. Woollins, Chap. 18 in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 349–372.
234 J. Chatt, J.R. Dilworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 508 (1974).
235 J. Baldas, J. Bonnyman; M.F. Mackay, G.A. Williams, *Aust. J. Chem.*, **37**, 751–759 (1984).
236 R. Faggiani, R.J. Gillespie, C.J.L. Lock, J.D. Tyrer, *Inorg. Chem.*, **17**, 2975–2978 (1978).
237 A.J. Banister, A.G. Kendrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1565–1567 (1987).
238 R.J. Gillespie, J.P. Kemt, J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **20**, 3784–3799 (1981).
239 W.V.F. Brooks, T.S. Cameron, F. Grein, S. Parsons, J. Passmore, M.J. Schriver, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1079–1081 (1991).
240 R.J. Gillespie, D.R. Slim, J.D. Tyrer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 253–255 (1977). R.J. Gillespie, J.P. Kent, J.F. Sawyer, D.R. Slim, J.D. Tyrer, *Inorg. Chem.*, **20**, 3799–3812 (1981).
241 T. Chivers, L. Fielding, W.G. Laidlaw, M. Trsic, *Inorg. Chem.*, **18**, 3379–3387 (1979).
242 U. Müller, E. Comradi, U. Demant, K. Dehnicke, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **23**, 237–238 (1984).
243 H.W. Roesky, W. G. Böwing, I. Rayment, H.M.M. Shearer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 735–736 (1975); A.J. Banister, J.A. Durrant, I. Rayment, H.M.M. Shearer, *J. Chem. Soc; Dalton Trans.*, 928–30 (1976). См. также R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, D.R. Slim, J.D. Tyrer, *Inorg. Chem.*, **21**, 1296–1302 (1982).
244 A.J. Banister, H.G. Clarke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2661–2663 (1972). См. также A.J. Banister, A.J. Fielder, R.G. Hey, N.R.M. Smith, *ibid.*, 1457–1460.
245 A.J. Banister, Z.V. Hauptman, A.G. Kendrick, R.W.H. Small, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 915–924 (1987).
246 W. Willing, U. Müller, J. Eicher, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **537**, 145–153 (1986).
247 T. Chivers, R.T. Oakley, *Topics in Current Chemistry*. Vol. 102, *Inorganic Ring Systems*, Springer Verlag, Berlin, 1982, pp. 117–147 (114 ссылок).
248 J. Bojes, T. Chivers, I. Drummond, G. MacLean, *Inorg. Chem.*, **17**, 3668–3672 (1978).
249 O.J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, **110**, 3241–3244 (1977).
250 W. Flues, O.J. Scherer, J. Weiss, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **15**, 379–380 (1976).
251 J. Bojes, T. Chivers, W.G. Laidlaw, M. Trsic, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4517–4522 (1979) (и ссылки из этой статьи). См. также R. Jones, P.F. Kelly, D.J. Williams, J.D. Woollins, *Polyhedron*, **6**, 1541–1546 (1987); P.N. Jagg, P.F. Kelly, H.S. Rzepa, D.J. Williams, J.D. Woollins, W. Wylie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 942–944 (1991).
252 N. Buford, T. Chivers, A.W. Cordes, R.T. Oakley, W.T. Pennington, P.N. Swepston, *Inorg. Chem.*, **20**, 4430–4432 (1981). См. также T. Chivers, C. Lau, *Inorg. Chem.*, **21**, 453–455 (1982).
253 T. Chivers, D.D. McIntire, K.J. Schmidt, H.J. Vogel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1341–1342 (1990); См. также T. Chivers, K.J. Schmidt, *ibid.* pp. 1342–1343 (о соединении $[S_2N_2H]^-$).
254 P.F. Kelly, J.D. Woollins, *Polyhedron*, **5**, 607–632 (1986); T. Chivers, F. Edelmann, *Polyhedron*, **5**, 1661–1699 (1986); H.W. Roesky, in H.W. Roesky (ed.), *Rings Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 369–408; J.D. Woollins, in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 349–372.
255 R. Jones, P.F. Kelly, D.J. Williams, J.D. Woollins, *Polyhedron*, **4**, 1947–1950 (1985). См. также P.A. Bates, M.B. Hursthouse, P.F. Kelly, J.D. Woollens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2367–2370 (1986).
256 R. Jones, P.F. Kelley, D.J. Williams, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1325–1326 (1985).
257 C.G. Marcellus, R.T. Oakley, W.T. Pennington, A.W. Cordes, *Organometallics*, **5**, 1395–1400 (1986).
258 T.A. Kabanos, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 193–194 (1990). См. также P.F. Kelly, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *Polyhedron*, **10**, 2337–2340 (1991).
259 H. Borgholte, K. Dehnicke, H. Goesmann, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **586**, 159–165 (1990).
260 J. Bojes, T. Chivers, P.W. Codding, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1171–1173 (1981).
261 J.C. van De Grampel, A. Vos, *Acta Cryt.*, **B25**, 611–617 (1969) (и ссылки из этой работы). См. также H.J. Postma, F. van Bolhuis, A. Vos, *Acta Cryst.*, **B27**, 2480–2486 (1971).
262 T.M. Sabine, G.W. Cox, *Acta Cryst.*, **23**, 574–577 (1967).
263 D. Gregson, G. Klebe, H. Fuess, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8488–8493 (1988).
264 J. Novosad, D.J. Williams, J.D. Woollins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 495–497 (1994).
265 M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, S.N. Nabi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 355–359 (1980).
266 R.J. Gillespie, J.P. Kent, J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **20**, 4053–4060 (1981).
267 O. Glemser, M. Fild, in V. Gutmann (ed.), *Halogen Chemistry*, Vol. 2, pp. 1–30, Academic Press, London, 1967.
268 R. Mews, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **19**, 185-237 (1976).
269 O. Glemser, R. Mews, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 883–899 (1980).
270 S.M. Owen, A.T. Brooker, *A Guide to Modern Inorganic Chemistry*, Longman Scientific and Technical, Harlow, 1991, pp. 120–121.
271 A.J. Banister, W. Clegg, I.B. Gorrell, Z.V. Hauptman, R.W.H. Small, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1611–1613 (1987).
272 H.W. Roesky, C. Graf, M.N.S. Rao, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 780–781 (1979) (и ссылки из этой работы). H.W. Roesky, M.N.S. Rao, C. Graf,

A. Gieren, E. Hädicke, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 592–593 (1981).
273 G. Wolmershäuser, G.B. Street, R.D. Smith, *Inorg. Chem.*, **18**, 383-385 (1979).
274 M. Rock, P. Bravin, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **618**, 89-92 (1992).
275 H.W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen, T. Müller, *Chem. Ber.*, **110**, 2695–2698 (1977).
276 H. Roesky, M. Witt, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **21**, 538–539 (1982).
277 T. Chivers, R.T. Oakley, A.W. Cordes, W.T. Pennington, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1214–1215 (1981). T. Chivers, A.W. Cordes, R.T. Oakley, W.T. Pennington, *Inorg. Chem.*, **22**, 2429–2435 (1983). T. Chivers, M. Hojo, *Inorg. Chem.*, **23**, 4088–4093 (1984).
278 E.B. Bell, Sulfamic acid, sulfamates, *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Vol. 21, pp. 940–960, Wiley, New York, 1983.
279 N. Burford, T. Chivers, M.N.S. Rao, J.F. Richardson, *Inorg. Chem.*, **23**, 1946–1952 (1984).
280 M. Heberhold, K. Guldar, A. Gieren, C. Ruiz-Pérez, T. Hübner, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 82–83 (1987).
281 P.F. Kelly, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *Polyhedron*, **9**, 2659–2662 (1990).
282 T. Chivers, D.D. Doxsee, M. Edwards, R.W. Hilts, in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1992, Chap. 15, pp. 271–294.

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	**34 Se**	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	**52 Te**	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	**84 Po**	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

16 Селен, теллур и полоний

16.1. Элементы [1–4]

16.1.1. Введение: история, распространенность и нахождение в природе

Теллур был открыт первым среди трех элементов. Его получил австрийский химик Ф. Мюллер фон Райхенштайн в 1782 г., несколькими годами позже открытия кислорода Дж. Пристли и Л. Шееле (т. 1, с. 560), хотя родство элементов по группе периодической системы было установлено только почти через сто лет (т. 1, с. 28). Теллур был впервые обнаружен в рудах, добываемых в золотоносном районе Трансильвании; Мюллер назвал его «спорным металлом» и «парадоксальным золотом», поскольку у него не оказалось свойств, присущих сурьме (которую ожидали встретить в рудах) [5]. Название *теллур* (от латинского *tellus* — Земля) присвоил элементу другой австрийский химик, М. Клапрот, первооткрыватель элементов циркония и урана.

Селен был выделен примерно через 35 лет после теллура (в 1817 г.), и поскольку новый элемент оказался похожим на теллур, он получил имя от греческого слова σεληνη — Луна. Открытие селена — заслуга шведских химиков Й. Берцелиуса (первооткрывателя элементов Si, Ce и Th) и Ю. Гана (открывшего Mn) [5]; они наблюдали красно-коричневый осадок при сжигании серы, полученной из медных пиритов из Фалуна, осадок оказался летучим и легко восстанавливался до нового элемента.

История открытия полония Марией Кюри в 1898 г. была пересказана много раз [6]. Замечательный подвиг — переработка огромного количества урановой руды и последовательное разделение продуктов на основе только что открытого явления радиоактивности (вместе с параллельной работой по выделению радия по аналогичной технологии, т. 1, с. 111) принесли ей Нобелевскую премию по химии в 1911 г. Марии Кюри, ее мужу П. Кюри и А. Беккерелю была также присуждена Нобелевская премия по физике в 1902 г. — за исследования радиоактивности. Фактически это был первый случай (хотя потом случалось не раз), когда невидимые количества нового элемента были идентифицированы, выделены и изучены исключительно благодаря их радиоактивности. Мария Кюри назвала элемент в честь своей родины Польши (от лат. — *Polonia*).

Селен и теллур сравнительно редкие элементы, в ряду распространенности химических элементов в земной коре они занимают соответственно 66 и 73 места; полоний, в связи с его радиоактивным распадом, в природе встречается исключительно редко. Содержание селена в земной коре составляет $\sim 5 \cdot 10^{-6}\%$ (что близко к содержанию Ag и Hg ($8 \cdot 10^{-6}\%$) и Pd ($1{,}5 \cdot 10^{-6}\%$). Теллура в земной коре $\sim 2 \cdot 10^{-7}\%$, что сравнимо с содержанием Au ($4 \cdot 10^{-7}\%$) и Ir ($1 \cdot 10^{-7}\%$). Оба элемента обычно сопутствуют сере, а многие их минералы встречаются в природе вместе с сульфидами халькофильных металлов (с. 7) [2, 3], например Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Fe, Co, Ni; Pb, As, Bi. Иногда эти минералы частично окислены, например $MSeO_3 \cdot 2H_2O$ (M = Ni, Cu, Pb); $PbTeO_3$, $Fe_2(TeO_3)_3 \cdot 2H_2O$, $FeTeO_4$, Hg_2TeO_4, $Bi_2TeO_4(OH)_4$ и т.д. Найдены также селенолит SeO_2 и теллурит TeO_2.

У полония нет стабильных изотопов, все 27 его изотопов радиоактивны, и только ^{210}Po встречается в природе, будучи предпоследним членом природного радиоактивного ряда радия:

$$^{210}_{82}Pb \xrightarrow[22{,}3\ года]{\beta^-} {}^{210}_{83}Bi \xrightarrow[5{,}01\ сут]{\beta^-} {}^{210}_{84}Po \xrightarrow[138{,}8\ сут]{\alpha} {}^{206}_{82}Pb$$

RaD RaE RaF RaG

Из-за быстрого распада ^{210}Po урановые руды содержат только 0,1 мг Po на тонну руды (т.е. около 10^{-8}%). Суммарное содержание Po в земной коре составляет $\sim 3 \cdot 10^{-14}$%.

16.1.2. Получение и применение простых веществ [2–4, 7]

Основной источник Se и Te — анодный шлам, выпадающий в осадок в ходе электролитического рафинирования меди (с. 498); эта «грязь» также содержит Ag, Au и платиновые металлы в количествах, имеющих промышленное значение. Прямое извлечение из минералов экономически невыгодно, поскольку они редкие. Селен также извлекают из отходов, собираемых на сернокислотных заводах, и из пыли, накапливаемой на электрофильтрах при производстве Cu и Pb. Подробности технологии извлечения и очистки зависят от относительной концентрации Se, Te и других примесей, но типичная последовательность операций включает окисление при обжиге на воздухе с содой с последующим выщелачиванием спека:

$$Ag_2Se + Na_2CO_3 + O_2 \xrightarrow{650\,°C} 2Ag + Na_2SeO_3 + CO_2$$

$$Cu_2Se + Na_2CO_3 + 2O_2 \longrightarrow 2CuO + Na_2SeO_3 + CO_2$$

$$Cu_2Te + Na_2CO_3 + 2O_2 \longrightarrow 2CuO + Na_2TeO_3 + CO_2$$

При отсутствии соды SeO_2 может испаряться напрямую при обжиге:

$$Cu_2Se + {}^3/_2O_2 \xrightarrow{300\,°C} CuO + CuSeO_3$$

$$\xrightarrow{650\,°C} 2CuO + SeO_2$$

$$Ag_2SeO_3 \xrightarrow{700\,°C} 2Ag + SeO_2 + {}^1/_2O_2$$

Разделение Se и Te может быть достигнуто путем нейтрализации селенита щелочного металла и теллуритного щелока с помощью H_2SO_4; при этом теллур осаждается как гидрат диоксида, а более сильная селенистая кислота H_2SeO_3 остается в растворе, откуда с помощью SO_2 может быть осажден селен 99,5%-ной чистоты[1]:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \longrightarrow Se + 2H_2SO_4$$

Теллур получают растворением диоксида в водном растворе NaOH с последующим электролитическим восстановлением:

$$Na_2TeO_3 + H_2O \longrightarrow Te + 2NaOH + O_2$$

Используемый NaOH регенерируется. Однако процессы промышленного производства Se и Te значительно сложнее, чем представленная здесь общая схема [2, 3, 7].

Мировое производство очищенного селена в 1995 г. составило ~ 2000 т, важнейшие производители — Япония (600 т), США (360 т), Канада (300 т). Области применения не меняются от страны к стране, но в США наибольший объем применения (35%) связан с обесцвечиванием стекла (из расчета 0,01–0,15 кг/т). Более высокие концентрации (1–2 кг/т) дают нежно-розовое стекло. Знаменитые селеновые рубиновые стекла, самые блестящие и красные среди известных стеклоделам, получаются при включении в стекло твердых частиц сульфоселенида кадмия; самый глубокий рубиновый цвет получен при содержании в Cd(S,Se) около 10% CdS, а увеличение относительной концентрации CdS в добавке меняет оттенок цвета до красного (40% CdS), оранжевого (75%) и желтого (100%). Сульфоселениды кадмия также широко применяются как термостойкие красные пигменты в пластмассах, красках, чернилах и эмалях. Другое очень важное применение элементарного селена — ксерография, которая развивалась в течение последних сорока лет и стала незаменима для копирования документов, о чем свидетельствует непременное присутствие ксерографических аппаратов в учреждениях и библиотеках (см. дополнение 16.1). Родственная область применения — в качестве фотопроводника (селеновые фотоэлементы) и в качестве выпрямителей в полупроводниковых устройствах (т. 1, с. 244). Небольшие количества ферроселена используют для улучшения качества литья, ковкости и способности к обработке нержавеющих сталей, а дитиокарбамат $[Se(S_2CNEt_2)_4]$ находит применение в производстве резины из натурального и синтетического каучука. Селеновые фармацевтические препараты выпускаются в до-

[1] Очень чистый селен можно получить нагреванием сырого селена в водороде при 650 °C с последующим разложением образующегося при этом H_2Se путем пропускания газа через кварцевую трубку при 1000 °C. Присутствующий H_2S, будучи более устойчивым, чем H_2Se, проходит через трубку без изменений, а менее устойчивые водородные производные Te, P, As, Sb при 650 °C не образуются.

вольно скромных масштабах. Помимо Se, сплава Fe и Se, Cd(S,Se) и $[Se(S_2CNEt_2)_4]$ производятся следующие соединения селена: SeO_2, Na_2SeO_3, Na_2SeO_4, H_2SeO_4 и $SeOCl_2$.

Производство теллура значительно меньше по масштабу: 350 т в год (1978 г.), главным образом в США, Канаде и Японии. Более 70% теллура потребляется в производстве железа и стали, а также цветных металлов и сплавов, а 25% идет на получение химических реактивов. Небольшое количество TeO_2 идет на тонирование стекол, соединения теллура имеют некоторое применение как катализаторы и реагенты вулканизации в резиновой промышленности. Помимо Te, сплава Fe и Te и TeO_2 производятся также Na_2TeO_4 и $[Te(S_2CNEt_2)_4]$.

Полоний из-за его очень низкой распространенности и очень короткого периода полураспада не получают из природного сырья. Практически все наши знания о физических и химических свойствах этого элемента получены при изучении ^{210}Po, который образуется при нейтронном облучении ^{209}Bi в ядерном реакторе:

$$^{209}_{83}Bi(n,\gamma)^{210}_{83}Bi \xrightarrow[t_{1/2}\ 5,01\ сут]{\beta^-} {}^{210}_{84}Po \xrightarrow[t_{1/2}\ 138,38\ сут]{\alpha} \ldots$$

Напомним, что природный висмут на 100% состоит из изотопа ^{209}Bi, это самый тяжелый из всех стабильных нуклидов (т. 1, с. 514), но важно использовать высокочистый Bi, чтобы предотвратить нежелательные побочные ядерные реакции, которые могут загрязнять получаемый ^{210}Po; в частности, содержание Sc, Ag, As, Sb и Te не должно превышать $1 \cdot 10^{-5}\%$, а Fe — $1 \cdot 10^{-3}\%$. Полоний в миллиграммовых количествах можно получать непосредственно путем фракционной вакуумной дистилляции из металлического висмута. Он также может самопроизвольно осаждаться при электрохимическом замещении на поверхности менее электроположительного металла, такого как Ag. Технология растворения неприменима (за исключением следовых (субмикрограммовых) количеств полония) из-за радиационной опасности, обусловленной высокой радиоактивностью элемента (с. 106). Все области применения полония связаны с его радиоактивностью: он почти чистый α-излучатель ($E_\alpha = 5{,}30$ МэВ) и только 0.0011% его активности относится к γ-излучению ($E_{max} = 0{,}803$ МэВ). Из-за короткого периода полураспада (138,38 сут) это влечет за собой громадное выделение энергии (141 Вт на 1 г металла): соответственно происходит значительный саморазогрев полония и его соединений. Таким образом, элемент полоний можно использовать как удобный легкий источник тепла или термоэлектрической энергии для космических спутников и лунных станций, не включающий никаких движущихся частей. Полоний также находит ограниченное применение в качестве генератора нейтронов, когда его применяют в сочетании с легким элементом с высоким значением α,n-эффективного сечения, таким как бериллий: $^9_4Be(\alpha,n)^{12}_6C$. Наибольший выход (93 нейтрона на 10^6 α-частиц) получен с мишенью из BeO.

16.1.3. Аллотропия

Известны по крайней мере восемь разных по структуре модификаций селена. Три красные полиморфные модификации (α, β и γ) состоят из циклических молекул Se_8 и отличаются только межмолекулярной упаковкой этих циклов в кристаллах. Циклические молекулы другого размера были недавно синтезированы в красных аллотропных формах *цикло*-Se_6 и *цикло*-Se_7, а также в гетероциклических аналогах *цикло*-Se_5S и *цикло*-Se_5S_2 [8]. Серый «металлический» селен — это гексагональная кристаллическая форма, построенная из спиральных полимерных цепочек, которые также содержатся в несколько деформированном виде в аморфном красном селене. Наконец, стекловидный черный селен, обычная торговая форма селена, обладает исключительно сложной и нерегулярной структурой из больших полимерных колец, которые содержат до 1000 атомов в цикле.

Красный кристаллический селен в виде α- и β-модификаций получается соответственно при медленном и быстром выпаривании растворов черного стекловидного селена в CS_2 или бензоле; третья (γ) модификация красного кристаллического селена получена по реакции дипиперидинтетраселана с растворителем CS_2 [9]:

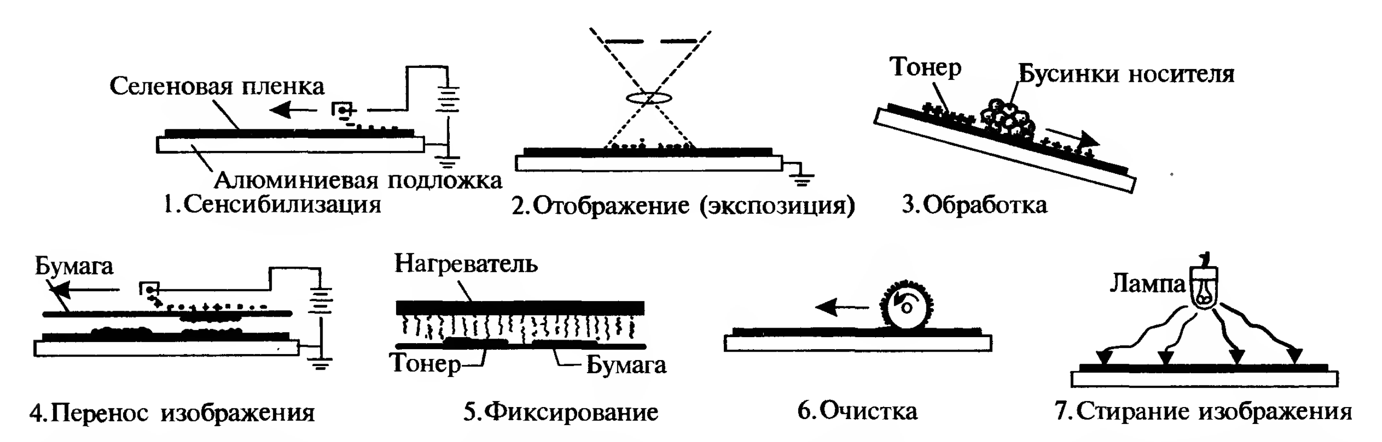
$$[Se_4(NC_5H_{10})_2] \xrightarrow{2CS_2} [Se(S_2CNC_5H_{10})_2] + {}^3/_8Se_8$$

Все три аллотропные формы состоят из почти одинаковых складчатых циклов Se_8, подобных молекулам в *цикло*-S_8 (с. 16); средние геометрические параметры таковы: Se–Se 0,2335 нм, угол Se–Se–Se 105,7°, диэдральный угол 101,3° (рис. 16.1,*а*). Наиболее плотная упаковка молекул в кристаллах α-модификации. (Интересно отметить, что ранее на основании рентгеноструктурного исследования считалось, что в структуре β-модификации присутствуют 8-членные *цепи*, по форме похожие

Дополнение 16.1. Ксерография

Изобретение ксерографии Ч. Карлсоном (США) в 1934–1942 гг. стало завершением продолжительных и согласованных усилий, направленных на разработку быстрого и дешевого сухого процесса прямого копирования документа без необходимости создания промежуточного фотографического «негатива» и даже без использования специально приготовленной фотобумаги для «печати». Открытие того факта, что осажденный в вакууме аморфный или стекловидный селен — почти идеальный фотопроводник для ксерографии, было сделано в Баттелевском институте (Огайо, США) в 1948 г. Потрясающий успех этих двух достижений вылился в широкий ряд аппаратов для получения ксерокопий, которые сегодня используются повседневно во всем мире. Однако вначале ксерографическое оборудование не было автоматическим. Модели аппаратов, появившиеся в 1951 г., стали популярны для офсетной печати; в 1959 г. появились ротационные ксерографические машины, но только после появления ксерокопировальной машины Xerox 914 в начале 1960-х гг. ксерография «достигла совершеннолетия». Слово «ксерография» происходит от греческих слов *xero* — сухой, *graphy* — записывать.

Последовательные стадии процесса на выпускаемых в промышленном масштабе аппаратах, которые используют фоторецепторы повторного действия для получения ксерокопий, показаны на рисунке [2] и дополнительно разъясняются ниже.



1. *Сенсибилизация фоторецептора.* Фоторецептор состоит из пленки аморфного селена толщиной примерно 50 мкм, осажденной в вакууме на подложку из алюминия, она сенсибилизируется статическим зарядом от коронного разряда (электрическое поле $\sim10^5$ В · см$^{-1}$).

2. *Экспозиция и образование скрытого изображения.* Сенсибилизированный фоторецептор экспонируют, т.е. проецируют на него копируемое изображение; на светлых участках поверхностный потенциал понижается, что обусловлено разрядом фотопроводника. Поскольку ток может протекать только перпендикулярно поверхности, на этой стадии возникает распределение электрического потенциала, отражающее особенности копируемого изображения.

3. *Обработка изображения.* Ее ведут, используя смесь черных (или цветных) частиц тонера, обычно диаметром 10 мкм, и сферических бусинок носителя (~100 мкм в диаметре). Частицы тонера приобретают заряд трибоэлектрическим путем (т.е. за счет трения) и преимущественно притягиваются или поверхностными силами на границах темного и светлого, или (в системах со встроенным электродом) в соответствии с абсолютным потенциалом в темных областях; они прочно прилипают к фоторецептору. Таким образом формируется видимое изображение, соответствующее скрытому электростатическому отображению.

4. *Перенос изображения.* Эта операция делается электростатически путем зарядки бумаги для печати, чтобы она притягивала частицы тонера.

5. *Фиксирование печати.* Порошковое изображение делают постоянным путем сплавлении частиц тонера с бумагой, при помощи нагревания, повышения давления, или обработки пара́ми растворителя.

6. *Очистка.* Немного тонера все же остается на фоторецепторе после процесса переноса; его удаляют щеткой или кистью либо сочетанием электростатического и механического способов.

7. *Стирание изображения.* Разности потенциалов, обусловленные образованием скрытого изображения, удаляют, освещая фоторецептор с помощью достаточно интенсивного источника света, чтобы выровнять поверхностный потенциал до некоторого одинаково низкого значения (обычно ~100 В, что соответствует полю $\sim10^4$ В · см$^{-1}$); затем фоторецептор готов к следующему циклу копирования.

Элегантность, дешевизна и удобство ксерографии для копирования документов привели к быстрому ее развитию и распространению в колоссальном масштабе во всем мире.

на складчатые циклы с одной разорванной связью Se–Se; ошибка была исправлена в очень глубокой по содержанию статье Л. Полинга с соавторами [10].) Как α-, так и β-Se_8 (возможно, также γ-Se_8) заметно растворимы в CS_2 и дают растворы красного цвета.

Гексагональный серый («металлический») селен — термодинамически наиболее устойчивая

форма простого вещества. Он образуется при нагревании других модификаций и может быть также получен медленным охлаждением расплавленного селена или конденсацией пара селена при температуре чуть ниже температуры плавления (220,5 °С). Он является фотопроводником (с. 103) и единственной модификацией, которая проводит электрический ток. Его структура (рис. 16.1,*б*) состоит из неразветвленных спиральных цепей с расстоянием Se–Se 0,2373 нм, углом Se–Se–Se 103,1° и повторяющимся фрагментом из трех атомов (ср. с волокнистой серой, с. 18). Ближайшее расстояние Se···Se между цепями составляет 0,3436 нм, это значение очень близко к аналогичному для Te_x (0,350 нм) (см. далее). Серый Se_x нерастворим с CS_2 и имеет плотность 4,82 г · $см^{-3}$, это самая тяжелая модификация данного элемента. Родственная аллотропная форма — красный аморфный селен, образующийся при конденсации пара селена на холодной поверхности или при осаждении из водного раствора селенистой кислоты при обработке диоксидом серы (с. 108) или другим восстановителем, например гидразингидратом. Он малорастворим в CS_2, имеет деформированную цепочечную структуру и не проводит электрический ток. Теплота превращения в устойчивый гексагональ-

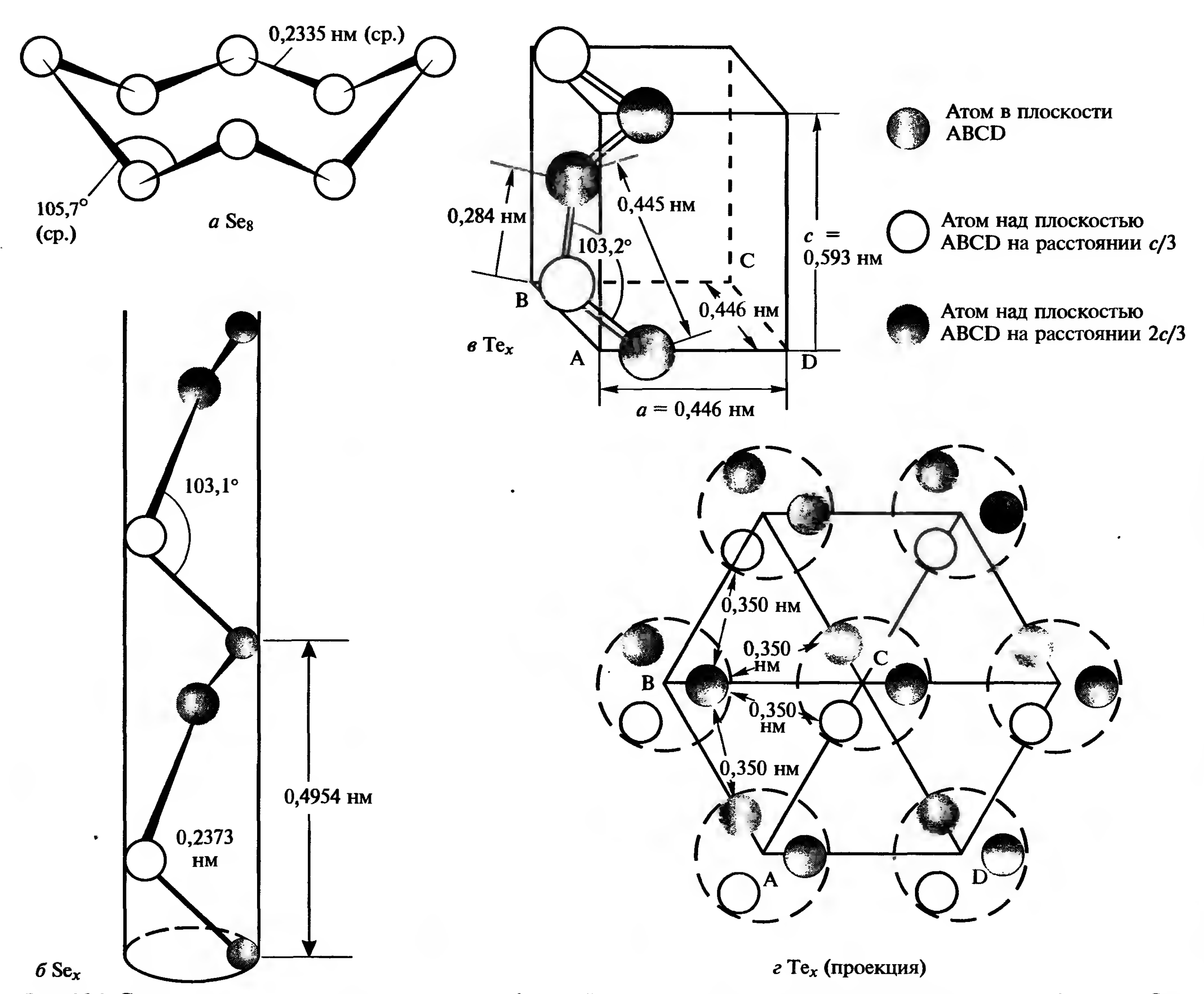


Рис. 16.1. Структуры различных аллотропных модификаций селена и структура кристаллического теллура: фрагмент Se_8 в α-, β- и γ-красном селене (*а*); спиральные цепи Se вдоль оси *c* в гексагональном сером селене (*б*); аналогичные спиральные цепи в кристаллическом теллуре (показано в перспективе) (*в*); проекция структуры теллура на плоскость, перпендикулярную оси *c* (*г*)

ный серый селен находится в интервале 5–10 кДж · моль$^{-1}$ атомов Se (в разных источниках приводятся различные данные).

Стекловидный черный Se — обычная торговая форма селена, он получается при быстром охлаждении расплавленного селена; это хрупкое, непрозрачное, сине-черное, блестящее твердое вещество, которое немного растворимо в CS_2. Он не плавится, но размягчается примерно при 50 °C и быстро превращается в гексагональный серый Se при нагревании до 180 °C (в присутствии катализаторов, например галогенов, аминов и т.д., при более низких температурах). Структура черного селена — вопрос дискуссионный; считается, что он состоит из циклических молекул разного размера. Под влиянием термической обработки и под действием катализаторов эти кольца размыкаются и полимеризуются в спиральные цепи. Большой интерес к различным аллотропным формам селена, их стабилизации и взаимным превращениям вызван применением селена в фотоэлементах, выпрямителях и в ксерографии (с. 103) [2].

Теллур имеет только одну кристаллическую модификацию, которая представляет собой сетку из спиральных цепей, аналогичных цепям в гексагональном Se (рис. 16.1,*в* и *г*). Хотя расстояние Te–Te внутри цепочек равно 0,284 нм, и параметр кристаллической решетки *c*, равный 0,593 нм, как и следовало ожидать, существенно больше, чем для Se_x, тем не менее ближайшие расстояния между цепочками для двух элементов близки между собой (для Te···Te 0,350 нм). В соответствии с этим обстоятельством элементы образуют непрерывный ряд твердых растворов, в которых атомы Se и Te распределяются в спиральных цепочках случайным образом [11]. Весьма примечательно, что гомогенный сплав Se_xTe_{1-x} также может быть получен напрямую при восстановлении гидразином растворов $x SeO_2$ и $(1-x)TeO_2$ в гликоле или других соединений Se^{IV} и Te^{IV}, таких как диалкилселениты и тетраалкоксителлураны. Параметры решетки и температура плавления сплавов меняются от значений, характерных для Se, к значениям для Te [12]. Следует отметить быстрое уменьшение сложности строения аллотропных форм от серы к селену и теллуру.

Полоний — уникальный элемент, поскольку в виде простого вещества он единственный кристаллизуется в простой кубической форме (6 ближайших соседних атомов на расстоянии 0,335 нм). Эта α-модификация искажается при ~36 °C и превращается в простую ромбоэдрическую модификацию, в которой атомы Po также имеют 6 ближайших атомов-соседей на расстоянии 0,335 нм. Точную температуру фазового перехода определить трудно ввиду саморазогрева кристаллического полония (с. 102); предполагается, что обе модификации сосуществуют между 18 и 54 °C. Обе формы полония — серебристо-белые кристаллы с металлическим блеском и обладают существенно более высокой электропроводностью, чем телур.

16.1.4. Атомные и физические свойства

Селен, Te и Po — три самых тяжелых элемента 16-й группы; подобно своим элементам-аналогам O и S, они имеют на два *p*-электрона меньше, чем следующий за ними в конце периода благородный газ. Обычно говорят, что селен имеет 6 стабильных изотопов, хотя самый тяжелый из них (^{82}Se, распространенность 8,73%) на самом деле является исключительно долгоживущим β-излучателем с периодом полураспада $1{,}4 \cdot 10^{20}$ лет. Наиболее распространенный изотоп — ^{80}Se (49,61%); все изотопы имеют нулевой ядерный спин, за исключением ^{77}Se (распространенность 7,63%, $I = {}^1/_2$), который находит все возрастающее применение в спектроскопии ЯМР [13]. В связи с большим числом изотопов атомная масса определена с погрешностью ~1 часть на 2600 (т. 1, с. 24). Для теллура, имеющего 8 стабильных изотопов, существующих в природе, также невозможно точно определить атомную массу (погрешность 1 часть на 4300). Наиболее распространенные в природе изотопы — это ^{130}Te (33,87%) и ^{128}Te (31,70%); все изотопы имеют нулевой ядерный спин, кроме изотопов ^{123}Te (0,905%) и ^{125}Te (7,12%), которые обладают ядерным спином $^1/_2$ [13]. ^{125}Te имеет также низколежащий (по энергии) ядерный изомер ^{125m}Te — чистый γ-излучатель ($E_\gamma = 35{,}48$ кэВ, $t_{1/2} = 58$ сут), что нашло большое применение в мёссбауэровской спектроскопии [14]. Полоний, как мы уже видели (с. 100), не имеет стабильных изотопов. Свойства и получение трех наиболее долгоживущих изотопов полония приведены в табл. 16.1.

Некоторые атомные и физические свойства элементов даны в табл. 16.2. Закономерное увеличение размеров, снижение энергии ионизации, уменьшение электроотрицательности ожидаемы. Примечательно также возникновение металлической электропроводности; фактически Po похож на своих соседей в периодической системе Bi, Pb и Tl не только этим, но и умеренно высокой плотностью

Таблица 16.1. Получение и свойства долгоживущих изотопов полония

Изотоп	Получение	$t_{1/2}$	E_γ, МэВ	A_r (относительная атомная масса)
^{208}Po	$^{209}Bi(d,3n)$ или $(p,2n)$	2,898 лет	5,11	207,9812
^{209}Po	$^{209}Bi(d,2n)$ или (p,n)	102 года	4,88	208,9824
^{210}Po	$^{209}Bi(n,\gamma)$	138,376 сут	5,305	209,9828

Таблица 16.2. Некоторые атомные и физические свойства селена, теллура и полония

Свойства	Se	Te	Po
Атомный номер	34	52	84
Число стабильных изотопов	6	8	0
Электронная конфигурация	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
Атомная масса	78,96 (±0,03)	127,60 (±0,03)	(210)
Атомный радиус (КЧ 12), нм [а]	0,140	0,160	0,164
Ионный радиус, нм (M^{2-})	0,198	0,221	(0,230?)
(M^{4+})	0,050	0,097	0,094
(M^{6+})	0,042	0,056	0,067
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$	940,7	869,0	813,0
Электроотрицательность по Полингу	2,4	2,1	2,0
Плотность (25 °С), г · см$^{-3}$	гексагональный 4,189 α-моноклинный 4,389 стекловидный 4,285	6,25	α 9,142 β 9,352
Т. пл., °С	217	452	246—254
Т. кип., °С	685	990	962
$\Delta H_{атомизации}$, кДж · моль$^{-1}$	206,7	192	—
Удельное электрическое сопротивление (25 °С), Ом · см	10^{10} [б]	1	α $4{,}2 \cdot 10^{-5}$ β $4{,}4 \cdot 10^{-5}$
Ширина запрещенной зоны E_g, кДж · моль$^{-1}$	178	32,2	0

[а] В случае КЧ 2 ковалентный радиус равен 0,119 нм для элементарного Se и 0,142 нм для Te; металлический атомный радиус (КЧ 6) для Po составляет 0,168 нм.

[б] Сильно зависит от чистоты, температуры и потока фотонов; сопротивление жидкого Se при 400 °С равно $1{,}3 \cdot 10^5$ Ом · см.

и довольно низкими температурами плавления и кипения.

16.1.5. Химические свойства

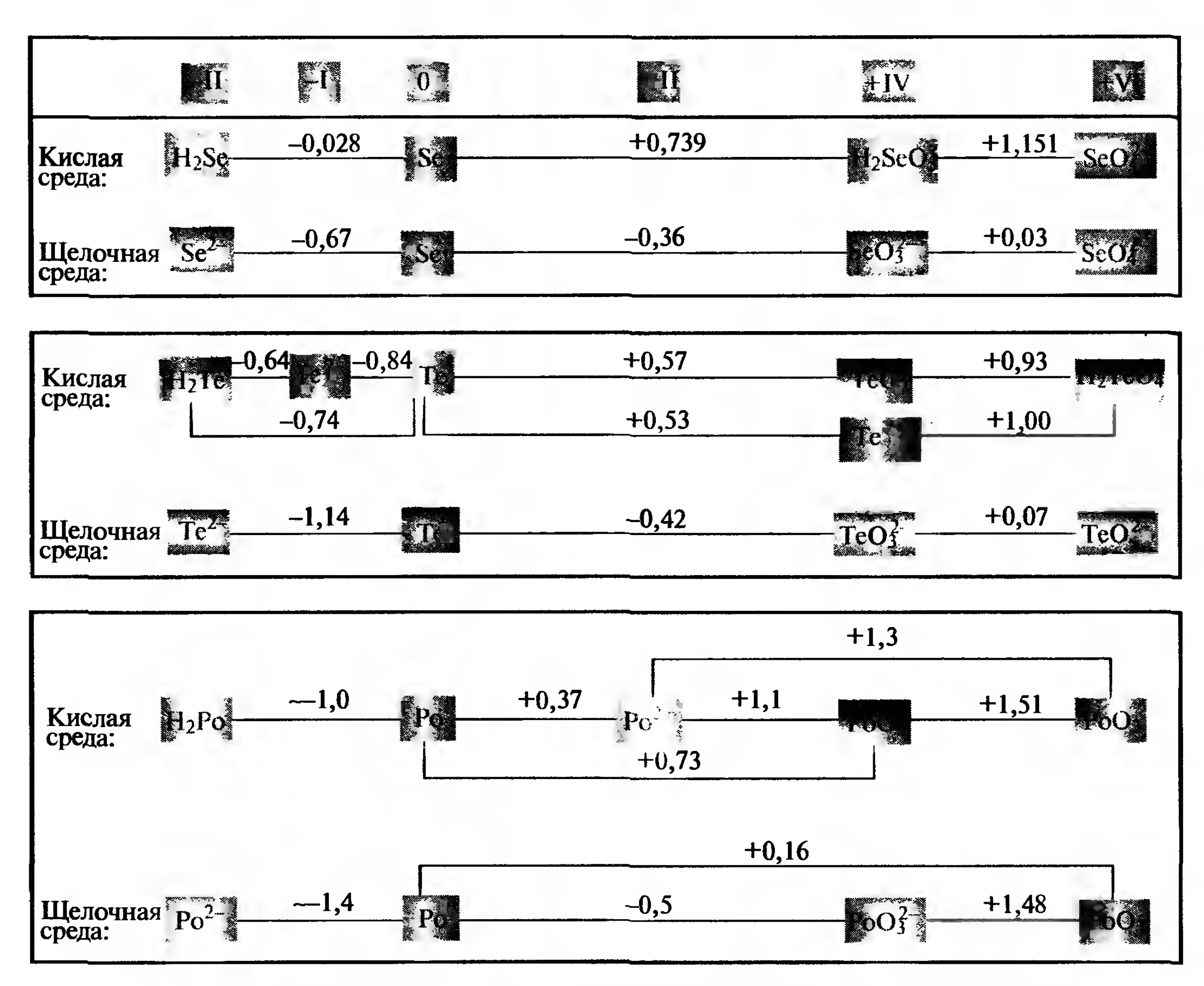
Элементы 16-й группы демонстрируют закономерность, присущую элементам предыдущих главных групп, а именно: усиление металлического характера с увеличением атомной массы в пределах группы. Так, O и S — изоляторы, Se и Te — полупроводники, а Po — металл. Параллельно с этим у теллура появляются катионные (основные) свойства, которые у полония еще более выражены. Например, Se не взаимодействует с разбавленной HCl, в то время как Te растворяется в некоторой степени в присутствии воздуха, а Po растворяется легко, образуя розовые растворы Po^{II}, который затем быстро окисляется до желтого Po^{IV} продуктами радиолитического разложения растворителя. Аналогичным образом структура галогенидов этих элементов и характер связывания в них существенно зависят как от электроотрицательности галогена, так и от степени окисления атома центрального элемента; подобный «ионно-ковалентный» переход уже обсуждался для галогенидов фосфора (т. 1, с. 466), мышьяка и сурьмы (т. 1, с. 521) и серы (с. 45).

Селен, Te и Po соединяются непосредственно с большинством других элементов, хотя менее активно, чем кислород и сера. К наиболее устойчивым соединениям относятся: а) селениды, теллуриды и полониды (M^{2-}) высокоэлектроположительных элементов 1-й, 2-й групп и лантанидов и б) соединения с электроотрицательными элементами (O, F и Cl), в которых степени окисления селена, теллура и полония равны +2, +4 и +6. Эти соединения менее устойчивы, чем соответствующие соединения серы (или кислорода), и число аналогов многочисленных соединений серы с азотом (с. 72) для данных элементов невелико. Подобная закономер-

ность (отмеченная и в предыдущих группах) — снижение термической устойчивости водородных соединений: $H_2O > H_2S > H_2Se > H_2Te > H_2Po$. Селен и теллур в ограниченной степени обладают склонностью к катенации, столь характерной для серы (см. аллотропию элементов, полисульфаны, галогениды и т.д.).

Как и в предыдущих группах элементов, с ростом атомного номера элемента устойчивость кратных связей (например, с C, N, O) снижается и распространенность соответствующих соединений падает. Так, соединения O=C=O и (в меньшей степени) S=C=S устойчивы, в то время как Se=C=Se легко полимеризуется, Se=C=Te неустойчиво, а Te=C=Te неизвестно. Кроме того, SO_2 — это газ с нелинейными молекулами O=S=O (угловая молекула), в то время как SeO_2 образует цепочечный полимер: –O–Se(=O)– (с. 128), а для TeO_2 характерно координационное число 4 и псевдо-тригонально-бипирамидальная структура фрагментов {:TeO_4}, которые объединяются одинарными связями в протяженные слои или трехмерные структуры (с. 128); в PoO_2 КЧ возрастает до 8, и соединение приобретает «ионную» структуру типа флюорита (т. 1, с. 120). Очевидно, двойные связи образуются труднее в случае двух элементов с большей разностью электроотрицательностей и меньшей суммой индивидуальных электроотрицательностей; параллельно снижается стремление образовывать двойные связи с ростом размера более электроположительного элемента и уменьшается энергия связи.

Окислительно-восстановительные свойства элементов также демонстрируют интересные закономерности. Вместе с другими элементами, расположенными в периодической системе после первого (3*d*) ряда переходных элементов (особенно Ge, As, Se, Br), селен демонстрирует заметное сопротивление окислению до максимальной групповой степени окисления, т.е. Se^{VI}. Например, в то время как HNO_3 легко окисляет S до H_2SO_4, селен дает H_2SeO_3. Кроме того, H_2SO_4 с P_2O_5 дает SO_3, в то время как H_2SeO_4 дает SeO_2 и $^1/_2O_2$. Подобным образом сера образует обширный ряд сульфонов R_2SO_2, однако известно очень мало селенонов; так,



Стандартные восстановительные потенциалы соединений Se, Te и Po [15]

Ph_2SeO не окисляется ни с помощью HNO_3, ни подкисленным $K_2Cr_2O_7$, необходим щелочной раствор $KMnO_4$, чтобы получить Ph_2SeO_2 (т. пл. 155 °С). Как отмечено в описании способов получения простых веществ (с. 104), SO_2 осаждает Se из подкисленных растворов соединений Se^{IV}.

Стандартные восстановительные потенциалы элементов в кислой и щелочной средах приведены на схеме на с. 107 [15]:

Полезно построить по этим данным и соответствующим данным для серы графики в координатах вольт-эквивалент — степень окисления (т. 1, с. 407–410); тогда становятся очевидны следующие закономерности (для кислой среды):

1) снижение устойчивости соединений H_2M от H_2S к H_2Po;
2) бóльшая устойчивость соединений M^{IV} по отношению к M^0 и соединениям M^{VI} для Se, Te и Po (но не для S, с. 59), что видно из формы графиков;
3) аномальные свойства Se в высшей степени окисления, что уже обсуждалось выше.

Сведения о координационной геометрии Se, Te и Po обобщены в табл. 16.3, там же приведены типичные примеры.

Для Se и Te наблюдается большинство обычных геометрических форм, хотя линейная координация (КЧ 2) встречается редко, а тригонально-бипирамидальная (КЧ 5) вообще отсутствует. Меньшее число установленных геометрических форм для соединений Po, несомненно, объясняется недостатком структурных данных, что, в свою очередь, обусловлено редкостью данного элемента и крайней трудностью получения рентгенографических и других структурных сведений. Однако очевидно стремление к более высоким координационным числам, что связано с бóльшим размером атома Po. Многочисленные примеры будут рассмотрены подробнее в соответствующих разделах, но следует отметить редкую плоско-пятиугольную координацию, обнаруженную в этилксантатном комплексе $[Te(\eta^2\text{-}S_2COEt)_2(\eta^1\text{-}S_2COEt)]^-$ (рис. 16.2,*а*) [17]. Найдены и другие примеры необычной стереохимии: пентагонально-пирамидальное окружение (КЧ 6) Te^{IV} в $[MeTe(I)\{S_2CNEt_2\}_2]$ [18] и пентагонально-бипирамидальная (КЧ 7) геометрия Te^{IV} в $[PhTe\{S_2CNEt_2\}_2\{S_2P(OEt)_2\}]$ [18]; в обоих случаях кристаллографические данные говорят о присутствии стереохимически активной неподеленной пары электронов, которая искажает правильную геометрическую форму координационного полиэдра.

Таблица 16.3. Координационная геометрия селена, теллура и полония

Координационное число	Se	Te	Po
1	$COSe$, CSe_2, $NCSe^-$, $MoSe_4^{2-}$, WSe_4^{2-}	$OCTe$, $CSTe$ Te_3^{2-}	
2 (угловая)	Se_x, H_2Se, R_2Se, *цикло*-Se_4^{2+}	Te_x, H_2Te, R_2Te, $TeBr_2$, *цикло*-Te_4^{2+}	
(линейная)	$[L_nCr{\equiv}Se{\equiv}CrL_n]$ [a]		
3 (плоско-треугольная)	$[(L_nCr)_3(\mu_3\text{-}Se)]^-$ [a]	TeO_3(г)	
(пирамидальная)	$(SeO_2)_x$, $SeOX_2$, $SeMe_3^+$	TeO_3^{2-}, $TeMe_3^+$	
4 (плоская)	—	$[TeBr_2(SC(NH_2)_2)_2]$	
(тетраэдрическая)	SeO_4^{2-}, SeO_2Cl_2	—	CdPo (ZnS)
(псевдо-тригонально-бипирамидальная)	R_2SeX_2	TeO_2, Me_2TeCl_2	
5 (квадратно-пирамидальная)	$[SeOCl_2py_2]$	TeF_5^-, $[TeI_4Me]^+$	
(плоско-пятиугольная)	—	$[Te(S_2COEt)_3]^-$ (рис. 16.2,*а*)	
6 (октаэдрическая)	SeF_6, $SeBr_6^{2-}$	$Te(OH)_6$, $TeBr_6^{2-}$	PoI_6^{2-}, Po металлический, CaPo (NaCl)
(тригонально-призматическая)	VSe, CrSe, MnSe (NiAs)	ScTe, VTe, MnTe, (NiAs)	MgPo (NiAs)
(пентагонально-пирамидальная)	—	$[MeTe(I)\{S_2CNEt_2\}_2]$ (рис. 16.2,*б*)	
7 (пентагонально-бипирамидальная)	—	$[PhTe\{S_2CNEt_2\}_2\{S_2P(OEt)_2\}]$ (рис. 16.2,*в*)	
8 (кубическая)	—	TeF_8^{2-}(?)	Na_2Po, PoO_2 (CaF_2)

[a] $\{CrL_n\} = \{Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2\}$ [16]

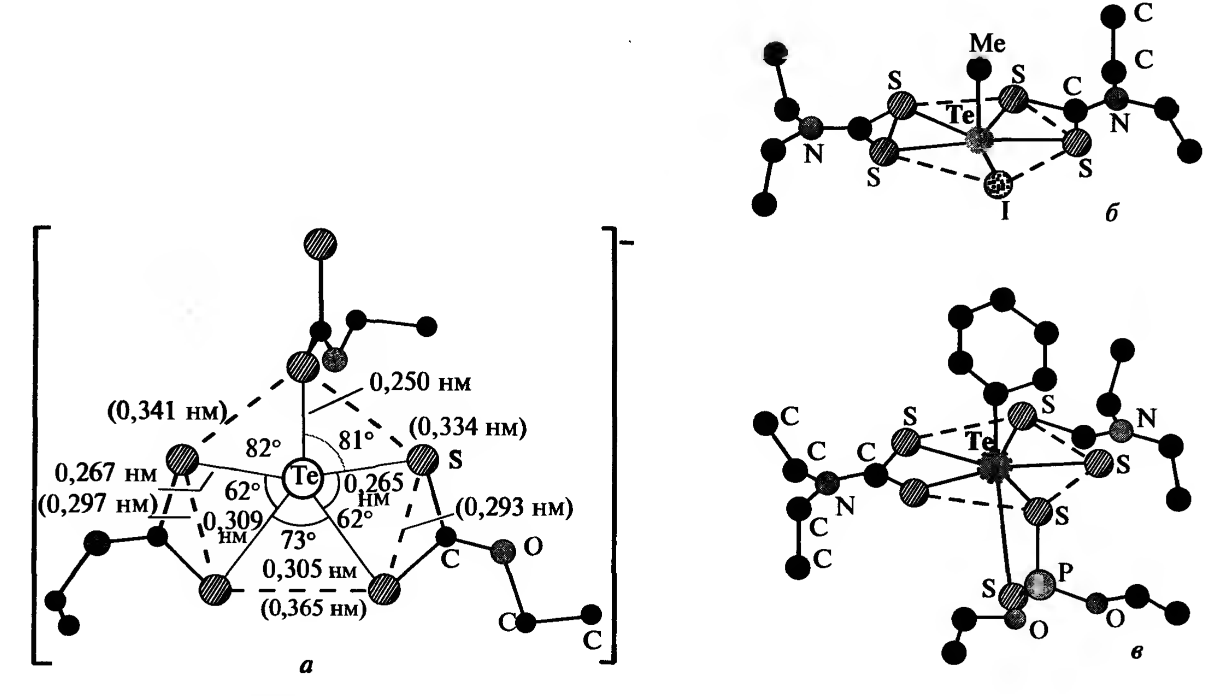


Рис. 16.2. Строение аниона $[Te(S_2COEt)_3]^-$ (первый достоверный пример плоско-пятиугольной (КЧ 5) координационной геометрии) [17] (*а*); комплексов $[MeTe(I)(S_2CNEt_2)_2]$ [18] (*б*) и $[PhTe(S_2CNEt_2)_2\{S_2P(OEt)_2\}]$ [18] (*в*) (см. текст)

Структура этилксантогенатного комплекса (рис. 16.2,*а*) соответствует пентагонально-бипирамидальному набору орбиталей на атоме Te^{II}, две из которых заняты стереохимически активными неподеленными парами, расположенными выше и ниже плоскости TeS_5. Напротив, единственные неподеленные пары в $Se^{IV}X_6^{2-}$, $Te^{IV}X_6^{2-}$ и $Po^{IV}I_6^{2-}$ стерически неактивны, и анионы с 14 валентными электронами октаэдрические (см. с. 125), как и молекулы $Se^{VI}F_6$, где имеется только 12 валентных электронов.

Другая низкосимметричная координационная геометрия для Se и Te обнаружена в комплексах μ-Se_2 и μ-Te_2, а также в многоатомных кластерных катионах S_{10}^{2+} и Te_6^{4+} (см. ниже).

Координационная химия комплексов, в которых Se служит донорным атомом, хорошо изучена [2, 19]. Лиганды, содержащие Te в качестве донорного атома, изучены значительно меньше, но лиганды обоих типов похожи на S-донорные лиганды (с. 28), а не на O-донорные лиганды, поскольку отдают предпочтение акцепторам класса Pd^{II}, Pt^{II} и Hg^{II}. Линейный селеноцианат-ион $SeCN^-$ подобно тиоцианат-иону (т. 1, с. 303) амбидентатный: с тяжелыми металлами он связывается через атом Se, а с переходными металлами первого ряда — через атом N (изоселеноцианат), например $[Ag^I(SeCN)_3]^{2-}$, $[Cd^{II}(SeCN)_4]^{2-}$, $[Pb^{II}(SeCN)_6]^{4-}$, но $[Cr^{III}(NCSe)_6]^{3-}$ и $[Ni(NCSe)_4]^{2-}$. Изоселеноцианатный лиганд часто координирован «нелинейно»:

$$M{-}N{=}C{=}Se$$

Однако в присутствии крупных лигандов связи в фрагменте $M{-}\overset{+}{N}{\equiv}C{-}\overset{-}{Se}$ стремятся расположиться линейно. Установлено также существование бидентатных мостиков, например {Cd–Se–C–N–Cd} и {Ag–Se–C–N–Cr}. К монодентатным селеноорганическим лигандам относятся R_2Se, Ar_2Se, $R_3P{=}Se$ и селеномочевина $(H_2N)_2C{=}Se$, которые все прочно связываются с тяжелыми металлами. Очевидно, теллур проявляет аналогичные свойства [3], например, образует $Me_2Te \cdot HgX_2$, $C_4H_8Te \cdot HgCl_2$, $Ph_2Te \cdot HgX_2$ и т.п.

Недавно была определена структура комплексов, содержащих η^2-Se_2-лиганд, и проведено сравнение с аналогичными данными для лигандов η^2-S_2, η^2-P_2 и η^2-As_2 (т. 1, с. 546). Примеры приведены на рис. 16.3, а подробные описания этих структур можно найти в оргинальных статьях [20–25]. Известны также комплексы с боковой координацией лиганда η^2-Te_2, например $[Ni(ppp)(\eta^2\text{-}Te_2)]$ (ppp = $Ph_2PC_2H_4P(Ph)C_2H_4PPh_2$), построенные аналогично комплексу η^2-Se_2 на рис. 16.3,*б* [26], и производные с $(\mu{:}\eta^2,\eta^2)$-мостиком [27]:

$$L_nNi\langle{}^{Te}_{Te}\rangle NiL_n$$

Тридентатный треугольный лиганд η^3-*цикло*-Te_3 найден в катионном комплексе $[W(CO)_4(\eta^3\text{-}Te_3)]^{2+}$ (ср.

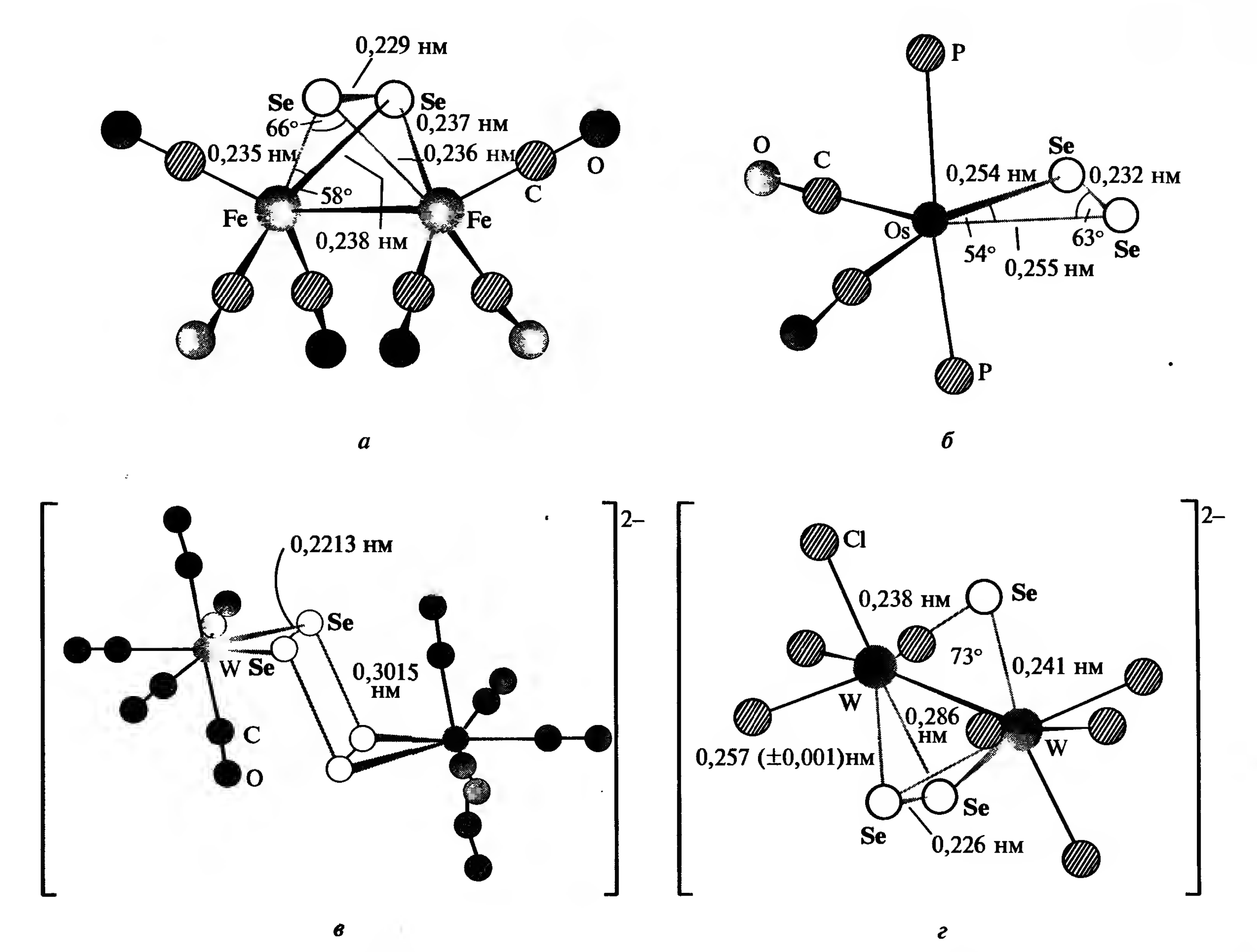


Рис. 16.3. Строение некоторых η^2-Se_2-комплексов: *а* — красный $[Fe_2(CO)_6(\mu,\eta^2\text{-}Se_2)]$ [20]; *б* — красно-фиолетовый $[Os(CO)_2(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}Se_2)]$ [22]; *в* — фиолетово-черный катион $[W_2(CO)_8(\mu:\eta^2,\eta^2\text{-}Se_4)]^{2+}$ [23]; *г* — коричневый $[W_2Cl_8(\mu\text{-}Se)(\mu\text{-}Se_2)]^{2-}$ [24]

с η^3-P_3, т. 1, с. 456; η^3-As_3, т. 1, с. 546 и т.д.), а μ_3- и μ_4-мостиковые атомы Te обнаружены в шестиядерном кластере состава $[\{Fe_2(CO)_6\}(\mu_4\text{-}Te)(\mu_3\text{-}Te)\cdot\{Re_3(CO)_{11}\}]$ [29]. Геометрию ядра этого кластера можно описать как «бабочку» $\{Fe_2Te_2\}$ с «крыльями» — атомами Te, соединяющими мостиком изогнутый фрагмент Ru_3.

Соединения Se, Te и Po следует рассматривать как потенциально токсичные. Летучие соединения, такие как H_2Se, H_2Te и органические производные, особенно опасны, и максимально допустимые концентрации их в воздухе составляют 0,1 мг · м$^{-3}$ (для сравнения: для HCN — 10 мг · м$^{-3}$). Элементы поглощаются почками, селезенкой и печенью, и даже в ничтожной концентрации вызывают головную боль, тошноту и раздражение слизистых оболочек.

В частности, селеноорганические соединения, попав в организм, медленно выводятся из него в течение продолжительного времени и в результате выдыхаемый воздух и испарения тела приобретают отвратительный запах. Селен также высокотоксичен для пасущихся овец, крупного рогатого скота и других животных и при концентрации выше $5\cdot10^{-4}$% вызывает серьезные расстройства. Несмотря на это в 1957 г. было обнаружено, что Se играет существенную роль в питании людей и животных: он обеспечивает образование фермента глутатионпероксидазы, который участвует в жировом обмене веществ. Стало также известно, что распространение белковой недостаточности (низкого уровня расщепления белков) у детей связано с неадекватным усвоением селена, и это явление можно использовать для профилактики некоторых видов рака. Считают, что среднесуточное потребление Se в США составляет ~150 мкг, обычно источником этого элемента служат мясо или морепродукты. При работе с соединениями Se и Te

следует соблюдать серьезные меры предосторожности, однако надо учитывать отдаленные по времени последствия их действия; случаев непосредственной гибели людей от отравления Se или Te до сих пор не зафиксировано. Биохимия и роль Se в питании рассмотрены в обзоре [30].

Полоний исключительно токсичен при любых концентрациях и никогда не бывает полезен. Введение в организм даже ничтожного количества полония влечет за собой жесткое действие радиации на жизненно важные органы, и максимально допустимая радиационная нагрузка на человека 0,03 мкКи, т.е. 1100 Бк (1100 $с^{-1}$), для наиболее широко применяемого изотопа ^{210}Po эквивалентна примерно $7 \cdot 10^{-12}$ г элемента. Концентрация летучих соединений Po в воздухе должна быть не выше $4 \cdot 10^{-11}$ мг · $м^{-3}$.

16.1.6. Многоатомные катионы M_x^{n+}

При растворении серы в олеуме (с. 21) получаются ярко-окрашенные растворы; для Se и Te характерно аналогичное поведение. Так, ярко-красные растворы Te в H_2SO_4 получил М. Клапрот в 1798 г., а об окрашенных растворах Se в том же растворителе сообщил Г. Магнус в 1827 г. Систематические исследования для ряда неводных растворителей показали, что поликатионы Se и Te менее электроположительны, чем их серные аналоги, и могут быть получены в разных сильных кислотах, таких как H_2SO_4, $H_2S_2O_7$, HSO_3F, смеси SO_2 и AsF_5, SO_2 и SbF_5, расплавленный $AlCl_3$ [31, 32]. Типичные реакции для селена таковы:

$$4Se + S_2O_6F_2 \xrightarrow{HSO_3F} [Se_4]^{2+}[SO_3F]_2^- \text{ (желтый)}$$

$$[Se_4]^{2+} + 4Se \xrightarrow{HSO_3F} [Se_8]^{2+} \text{ (зеленый)}$$

$$Se_8 + 6AsF_5 \xrightarrow[(-2AsF_3)]{SO_2,\ 80\ °C} 2[Se_4]^{2+}[AsF_6]_2^- \text{ (желтый)}$$

$$Se_8 + 5SbF_5 \xrightarrow[(-SbF_3)]{SO_2,\ -23\ °C} [Se_8]^{2+}[(Sb_2F_{11})]_2^- \text{ (зеленый)}$$

$$7^1/_2Se + {}^1/_2SeCl_4 + 2AlCl_3 \xrightarrow[\text{при } 250\ °C]{\text{расплав}} [Se_8]^{2+}[[AlCl_4]_2^- \text{ (зеленовато-черный)}$$

Рентгеноструктурные исследования соединения $[Se_4]^{2+}[HS_2O_7]_2^-$ показали (рис. 16.4,*а*), что катион имеет плоско-квадратную форму (подобно S_4^{2+}, с. 21). Межатомное расстояние Se–Se, равное 0,228 нм, заметно меньше, чем значения 0,234 нм для Se_8 и 0,237 нм для Se_∞, что соответствует частичной кратности связи. Строение иона $[Se_8]^{2+}$ в соли $[Se_8]^{2}[AlCl_4]_2^-$ приведено на рис. 16.4,*б* и *в*: бициклическая структура имеет *эндо-экзо*-конфигурацию (симметрия C_s) с длинным трансаннулярным связыванием (0,284 нм).

Другие межатомные расстояния Se–Se очень похожи на расстояния в самом Se_8, но углы Se–Se–Se в катионе заметно меньше и составляют ~96°, а не 106°. Недавно по реакции SbF_5 с избытком Se в SO_2 под давлением и при ~50 °C было получено кристаллическое соединение темно-красного цвета состава $Se_{10}(SbF_6)_2$. На рис. 16.5 показано строение этого бициклического катиона; структура представляет собой шестичленный цикл в форме ванны с дополнительной зигзагообразной цепочкой из четырех атомов Se, соединяющей два противолежащих атома цикла.

Межатомные расстояния Se–Se меняются от 0,225 до 0,240 нм, а углы Se–Se–Se — от 97° до 106°, причем шесть углов у атомов селена в «голове» мостика, Se(1) и Se(6), заметно меньше, чем остальные восемь у атомов селена в цепочках. Низкотемпературное диспропорционирование Se_{10}^{2+} на

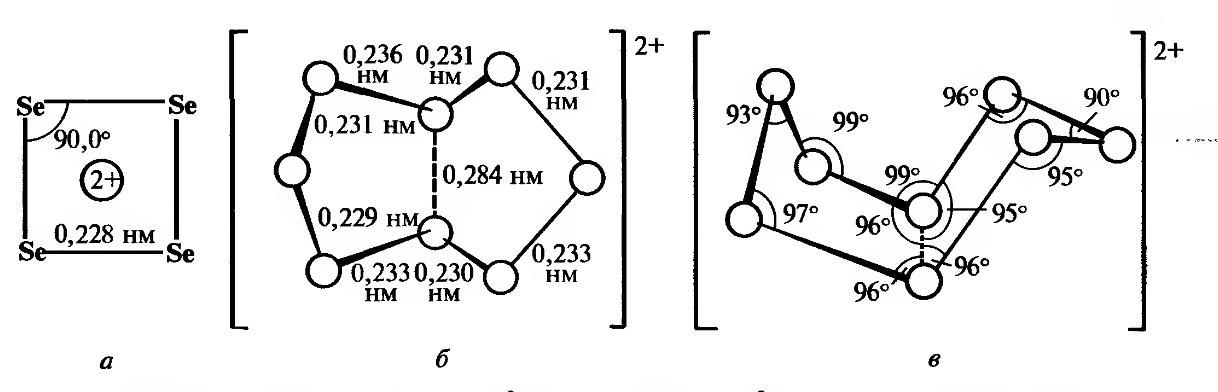
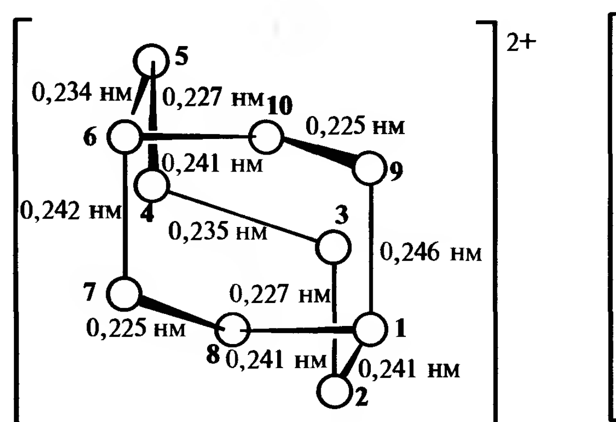


Рис. 16.4. Структура катиона $[Se_4]^{2+}$ (*а*) и катиона $[Se_8]^{2+}$ (вид с двух сторон) (*б*), (*в*)



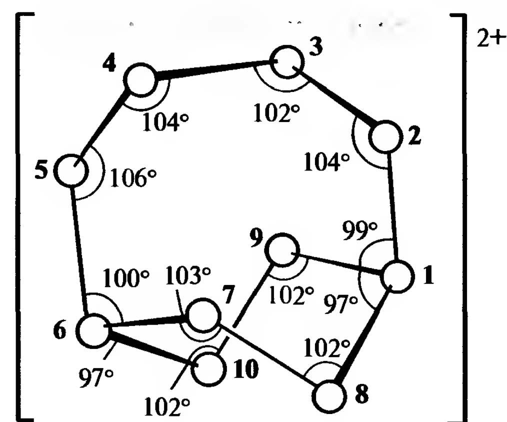


Рис. 16.5. Строение катиона $[Se_{10}]^{2+}$ в $Se_{10}(SbF_6)_2$ (взгляд вдоль осей *в* и *с* кристалла); углы Se(2)–Se(1)–Se(9) и Se(5)–Se(6)–Se(10) равны 101,7°

Se_8^{2+} и другие частицы, предположительно Se_{17}^{2+}, т.е. $[Se_8–Se–Se_8]^{2+}$, было изучено с применением спектроскопии ЯМР на ядрах ^{77}Se [34]. Гетероядерные частицы $[S_xSe_{4-x}]^{2+}$ также были идентифицированы спектроскопией ЯМР и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа [35]. Аналогичные гетероядерные катионы, включающие Se и Te, описаны ниже.

Многоатомные катионы теллура могут быть получены аналогичными способами. Ярко-красные частицы Te_4^{2+}, подобно S_4^{2+} и Se_4^{2+}, имеют плоско-квадратную форму с межатомным расстоянием Te–Te (0,266 нм), несколько меньшим, чем в простом веществе (0,284 нм) (рис. 16.6,*а*). Окисление Te с помощью AsF_5 в AsF_3 в качестве растворителя дает коричневое кристаллическое соединение состава $Te_6(AsF_5)_4 \cdot 2AsF_3$: рентгеноструктурные исследования обнаружили присутствие иона $[Te_6]^{4+}$, который служит первым примером простого тригонально-призматического кластерного катиона (рис. 16.6,*б*).

Расстояние Te–Te между треугольными гранями (0,313 нм) существенно больше, чем межатомные расстояния внутри треугольника (0,267 нм) [36]. Теллурсодержащие аналоги катионов S_8^{2+} и Se_8^{2+} не удавалось идентифицировать до 1997 г., когда по реакции $ReCl_4$ с Te и $TeCl_4$ при 230 °С были получены серебристые кристаллы соединения $[Te_8]^{2+}[ReCl_6]^{2-}$ с межатомным расстоянием Te–Te, равным 0,272 нм (средн.), и кратчайшим расстоянием Te···Te 0,315 нм [36а]. Ранее (в 1990 г.) окисление Te с помощью WCl_6 привело к соединению $[Te_8][WCl_6]_2$, в котором двухзарядный катион Te_8^{2+} имеет более выраженную бициклическую структуру (симметрия C_2) с расстоянием Te–Te 0,2752 нм и центральной трансаннулярной связью длиной 0,2993 нм [36а].

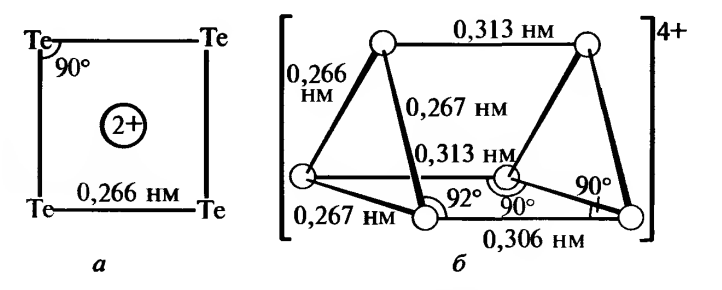


Рис. 16.6. Строение катионов $[Te_4]^{2+}$ (*а*) и $[Te_6]^{4+}$ (*б*)

Известны также смешанные многоатомные катионы, содержащие Se и Te. Например, когда Se и Te растворяются в 65%-ном олеуме при комнатной температуре, получаются оранжево-коричневые растворы, в которых методом спектроскопии ЯМР (^{125}Te и ^{123}Te) установлено присутствие четырех производных $[Te_nSe_{4-n}]^{2+}$ ($n = 1–4$), а также, вероятно, катионов $[Se_4]^{2+}$ [37]. Аналогичным образом изучение с помощью мультиядерной спектроскопии ЯМР (^{77}Se и ^{125}Te) растворов, полученных при окислении эквимолярной смеси Se и Te действием AsF_5 в среде SO_2, выявило не только $[Se_4]^{2+}$, $[Te_4]^{2+}$ и $[Te_6]^{4+}$, но и $[TeSe_3]^{2+}$, *цис*- и *транс*-$[Te_2Se_2]^{2+}$, $[Te_3Se]^{2+}$, $[Te_2Se_4]^{2+}$ и $[Te_3Se_3]^{2+}$ [38]. Молекулярные структуры серосодержащего аналога $[Te_3S_3]^{2+}$ и $[Te_2Se_4]^{2+}$ также были определены рентгенографически; они представляют собой 6-членные гетероциклы в форме ванны с поперечной связью через цикл, как показано на рис. 16.7.

Как и следовало ожидать, эти частицы M_6^{2+} имеют более открытые структуры, чем соответствующий кластер Te_6^{4+}, благодаря двум избыточным валентным электронам (с. 74). Другие изученные смешанные производные включают $[Te_2Se_6]^{2+}$ (кубический с диагонально расположенными атомами Te) [39] и $[Te_4S_4]^{2+}$ (электроноизбыточный кла-

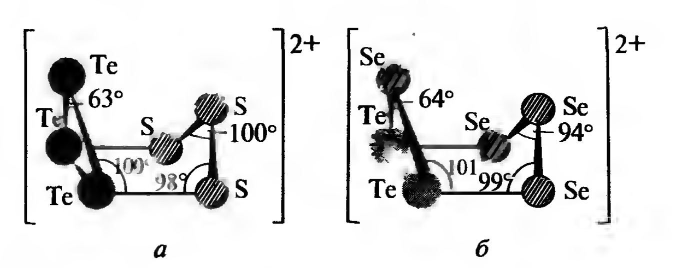


Рис. 16.7. Строение гетероатомных кластерных катионов $[Te_3S_3]^{2+}$ (*а*) и $[Te_2Se_4]^{2+}$ (*б*)

стер S_4N_4, но с копланарными атомами S, как в As_4S_4) [40].

Смешанные *анионные* частицы $[Tl_2Te_2]^{2-}$ (20 валентных электронов) имеют форму бабочки с фрагментом Tl_2 в качестве «туловища» и двумя атомами Te на «кончиках крыльев» [41], в противоположность 22-электронным катионам Te_4^{2+} и Se_4^{2+}, которые имеют плоско-квадратную форму. Следует также отметить интересный катионный кластер состава $[(NbI_2)_3O(Te_4)(Te_2)_2]^+$: он образовался случайно с низким выходом в виде моноиодида в ходе высокотемпературной реакции между $NbOI_3$, Te и I_2 и содержит мостиковые группы $(\mu,\eta^2{:}\eta^2\text{-}Te_4)^{2+}$ и две $(\mu,\eta^2\text{-}Te_2)$ в дополнение к $(\mu^3\text{-}O)^{2-}$ и шести концевым I^-. Это предполагает смешанную (Nb^{III} Nb^{IV} Nb^{IV}) степень окисления с двумя локализованными одинарными связями Nb–Nb [42].

16.1.7. Многоатомные анионы M_x^2

Синтез, структурные исследования и координационная химия полиселенидов Se_x^{2-} и полителлуридов Te_x^{2-} бурно развивались в течение последнего десятилетия. Классические работы Э. Цинтля и его группы в 1930-х гг. показали, что такие производные могут быть получены путем восстановления простых веществ с помощью щелочных металлов в жидком аммиаке, но с разработкой методов ЯМР (^{77}Se и ^{125}Te) и началом использования комплексов с краун-эфирами и криптандами (т. 1, с. 97) удалось получить кристаллические производные для рентгеноструктурного анализа, что обеспечило прочную основу для дальнейших исследований. Вскоре появились данные о химических свойствах и координационной химии производных. Полезно сравнить их с полисульфидами и полисульфанами (с. 36–38). О H_2Se_2 и H_2Te_2 известно немногое, и ничего не известно о высших гомологах H_2Se_x и H_2Te_x. Однако соединения, содержащие анионы Se_x^{2-} ($x = 2$–11) и Te_x^{2-} ($x = 2$–5, 8...), значительно более устойчивы как в растворе, так и в кристаллическом состоянии, чем родственные им водородные соединения.

Реакция Na_2Se и Na_2Se_2 с Se в присутствии этанольных растворов галогенидов тетраалкиламмония и каталитических количеств I_2 дает темно-зеленые или черные кристаллические полиселениды ($x = 3$, 5–9) в зависимости от условий синтеза и конкретного выбранного катиона [43]. Могут быть также использованы соли тетрафенилфосфония и комплексы краун-эфиров с катионами щелочных или щелочноземельных металлов в диметилформамиде [44]. Типичные структуры и геометрические параметры получаемых полиселенидных анионов показаны на рис. 16.8, хотя следует подчеркнуть, что торсионные углы, валентные углы и даже отчасти межатомные расстояния могут зависеть от выбранного противоиона. Подробные ссылки были

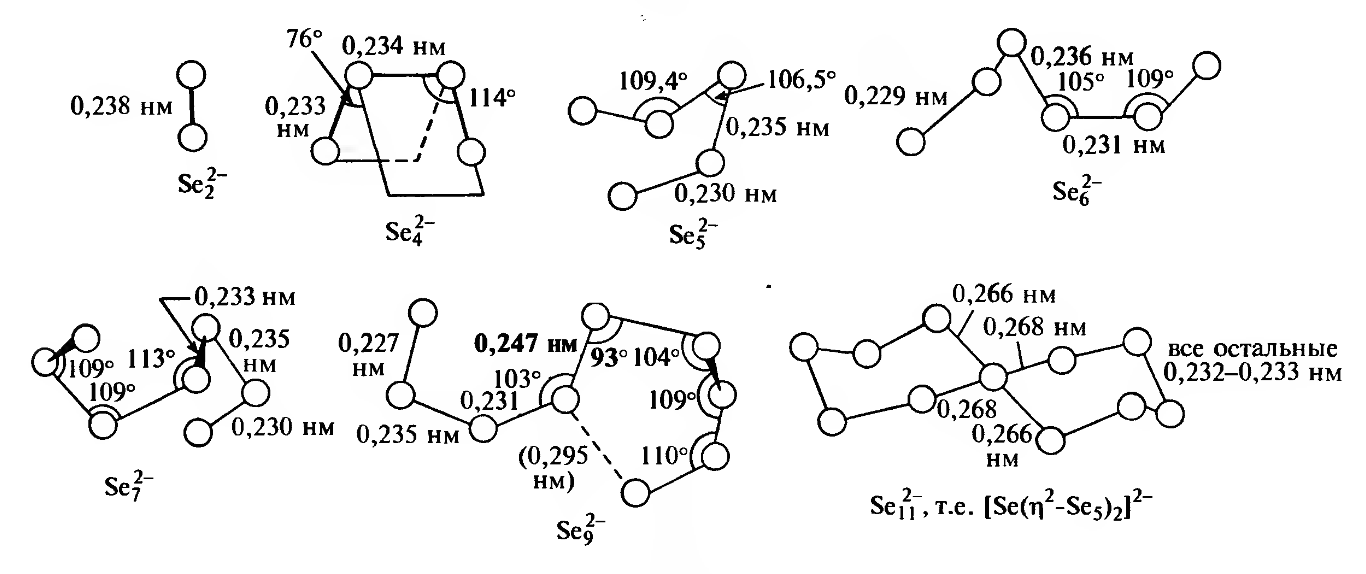


Рис. 16.8. Строение некоторых анионов Se_x^2 (см. текст)

табулированы [45]. Триселенид-ион Se_3^{2-} был идентифицирован как умеренно устойчивая частица в растворе и твердом состоянии, однако данные РСА не опубликованы; предположительно ион угловой, как S_3^{2-} и Te_3^{2-}. Ясно, что до Se_7^{2-} идет рост цепочек. Структура Se_8^{2-} также была определена в соединении $[Na(crown)]^+_2[Se_8]^{2-}(Se_6 \cdot Se_7)$, которое отличается удивительной упаковкой катионов и анионов с эквимолярным количеством нейтрального *цикло*-Se_n, представленного меняющимися количествами Se_6 и Se_7 [46]. Структура *катена*-Se_9^{2-} имеет относительно длинную центральную связь Se–Se (0,247 нм), которая образует на одном конце угол 93° с соседним атомом Se; к атому Se на другом конце этой связи приближается один из концевых атомов Se (0,295 нм), почти образуя шестичленный цикл. Этот процесс продолжается в случае Se_{11}^{2-}, который имеет центросимметричную спиро-бициклическую структуру, включающую центральный атом Se в плоско-квадратном окружении, общий для двух циклов в форме «кресло». Центральные связи и в этом случае довольно длинные (0,266–0,268 нм), и структуру можно описать следующим образом: центральный атом Se^{2+} координирован с двумя хелатообразующими лигандами η^2-Se_5^{2-} (см. ниже). Структура также имеет сходство с анионом в соли $Cs_4^+[Se_{16}]^{4-}$ [47], который включает центральный атом Se^{2+} в планарном окружении, координированный одним хелатирующим лигандом η^2-Se_5^{2-} (Se–Se 0,243 нм) и двумя моногапто-лигандами η^1-Se_5^{2-} (Se–Se 0,299 нм), т.е. $[Se(\eta^2\text{-}Se_5)(\eta^1\text{-}Se_5)_2]^{2-}$.

Некоторые из *катена*-Se_x^{2-}-анионов оказались эффективными хелатирующими лигандами как для элементов главных групп, так и для переходных металлов. Получение комплексов обычно ведут через реакции с предварительно сформированным анионом или путем синтеза аниона в присутствии подходящего центрального атома металла. Примеры таковы: $[Sn(\eta^2\text{-}Se_4)_3]^{2-}$ [48], $[M(\eta^2\text{-}Se_4)_2]^{2-}$ (M = Zn, Cd, Hg, Ni, Pb^{II}) [49], $[Mo^{IV}(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^2\text{-}Se_4)_2]^-$ [50] и $[M_3(Se_4)_6]^{3-}$, т.е. $[\{M(Se_4)_3\}M\{(Se_4)_3M\}]^{3-}$ (M = Cr [51], Co [52]), в которых два концевых атома M^{III} имеют приблизительно октаэдрическую *трис*-тетраселенидную хелатную координацию, в то время как центральный атом M^{III} (тоже в приблизительно октаэдрическом окружении) имеет координацию $(\mu\text{-}Se)_6$ — по одному «концевому» атому Se от каждого из шести фрагментов Se_4. Комплекс $[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(\eta^2\text{-}Se_5)]$ реагирует с SCl_2, S_2Cl_2 и $SeCl_2$, образуя соответственно Se_5S, Se_5S_2 и Se_7 [53]. Известны также гетероциклические хелатирующие лиганды, например в $[PtCl(PMe_2Ph)(\eta^2\text{-}Se_3N)]$ [54]. Следует отметить необычно длинный (1,900 нм) гексамерный анион $[Ga_6Se_{14}]^{10-}$, который состоит из линейно расположенных и связанных ребрами фрагментов $\{GaSe_4\}$, т.е. $[Se_2\{Ga\,(\mu\text{-}Se)_2\}_5GaSe_2]^{10-}$ [55].

Полителлуриды Te_x^{2-} менее просты и часто образуют комплексные частицы, координированные к центральному атому металла [56]. Изолированные ионы Te_2^{2-} и Te_3^{2-} обнаружены в K_2Te_2, Rb_2Te_2 [57] и $[K(crypt)]_2Te_3$ [58] (см. рис. 16.9). Аналогичным образом Te_4^{2-} был изучен в солях комплексов с краун-эфирами Ca, Sr и Ba, а Te_5^{2-} в соли с $[Ph_3PNPPh_3]^+$ (рис. 16.9). Известны также бициклические полителлуриды Te_7^{2-} [60] и Te_8^{2-} [61] (рис. 16.9).

Однако простая стехиометрия соединений часто сочетается со сложностью структуры, например

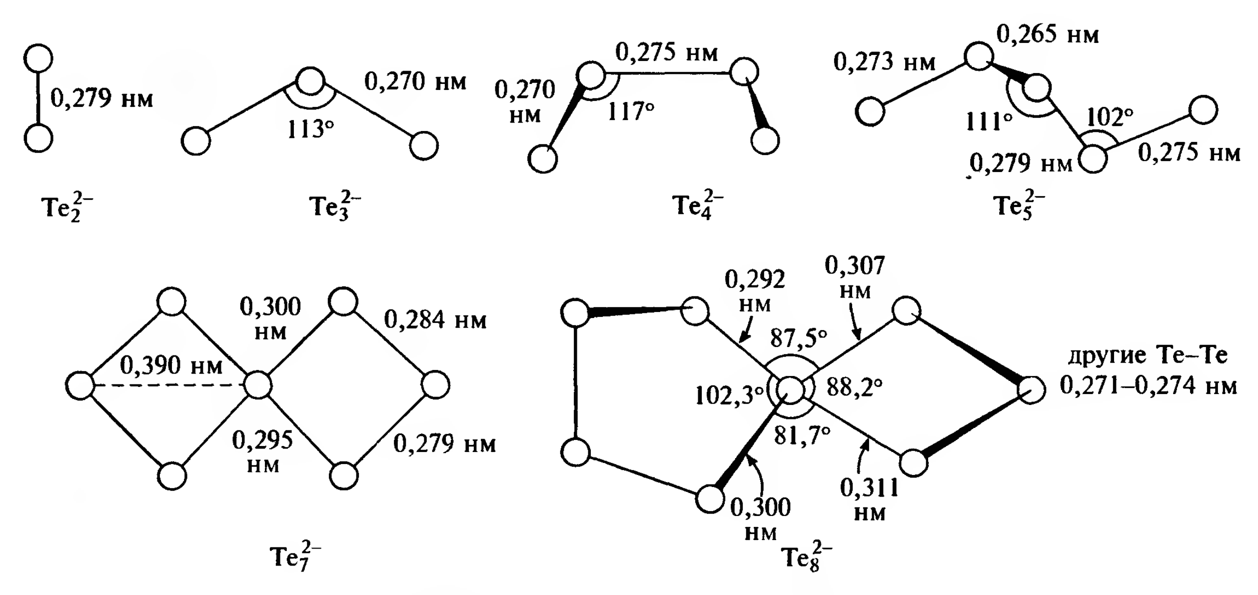


Рис. 16.9. Строение некоторых анионов Te_x^{2-} (см. текст)

во многих теллуридах щелочных металлов состава MTe_x ($x=1$; 1,5; 2,5; 3; 4) [56, 62].

Как показывает небольшая выборка, приведенная на рис. 16.10, существует также поразительное разнообразие структурных мотивов в комплексах с полителлуридными лигандами; методы их синтеза и подробное описание свойств можно найти в оригинальных статьях. Так, растворение сплава $K_2Hg_2Te_3$ в этилендиамине с последующей обработкой метанольным раствором $[NBu^n_4]Br$ дает темно-коричневое соединение состава $[NBu^n_4]_4[Hg_4Te_{12}]$ [63]; оно содержит примечательный анион $[Hg_4Te_{12}]^{4-}$, в котором четыре копланарных атома Hg имеют искаженную тетраэдрическую координацию за счет двух лигандов Te^{2-}, двух Te_2^{2-} и двух Te_3^{2-} (рис. 16.10). Напротив, использование в качестве катиона $[PPh_4]^+$ дает неразветвленный, приблизительно плоский полимерный анион $[\{Hg_2Te_5\}^{2-}]_\infty$ (рис. 16.10), который содержит гетероциклы $\{Hg_2Te_3\}$, соединенные мостиковыми фрагментами Te_2^{2-} [63]. А Cu^I и Ag^I образуют дискретные полителлуридные комплексы в солях $[PPh_4]_2[M_2Te_{12}]$ [64] (рис. 16.10), включающие два хелатных и один мостиковый лиганд Te_4^{2-}. Аналогичная хелатная координация найдена в $[Pd(\eta^2\text{-}Te_4)_2]^{2-}$ [65]. Дискретные ионы $[HgTe_7]^{2-}$ существуют в соли с катионом $[K(crown)_2]^+$, в то время как соответствующее производное цинка имеет полимерную структуру [66] (рис. 16.10).

Отметим также растворимый кластерный анион $NbTe_{10}^{3-}$; его структура была определена в черной кристаллической тетрафенилфосфониевой соли

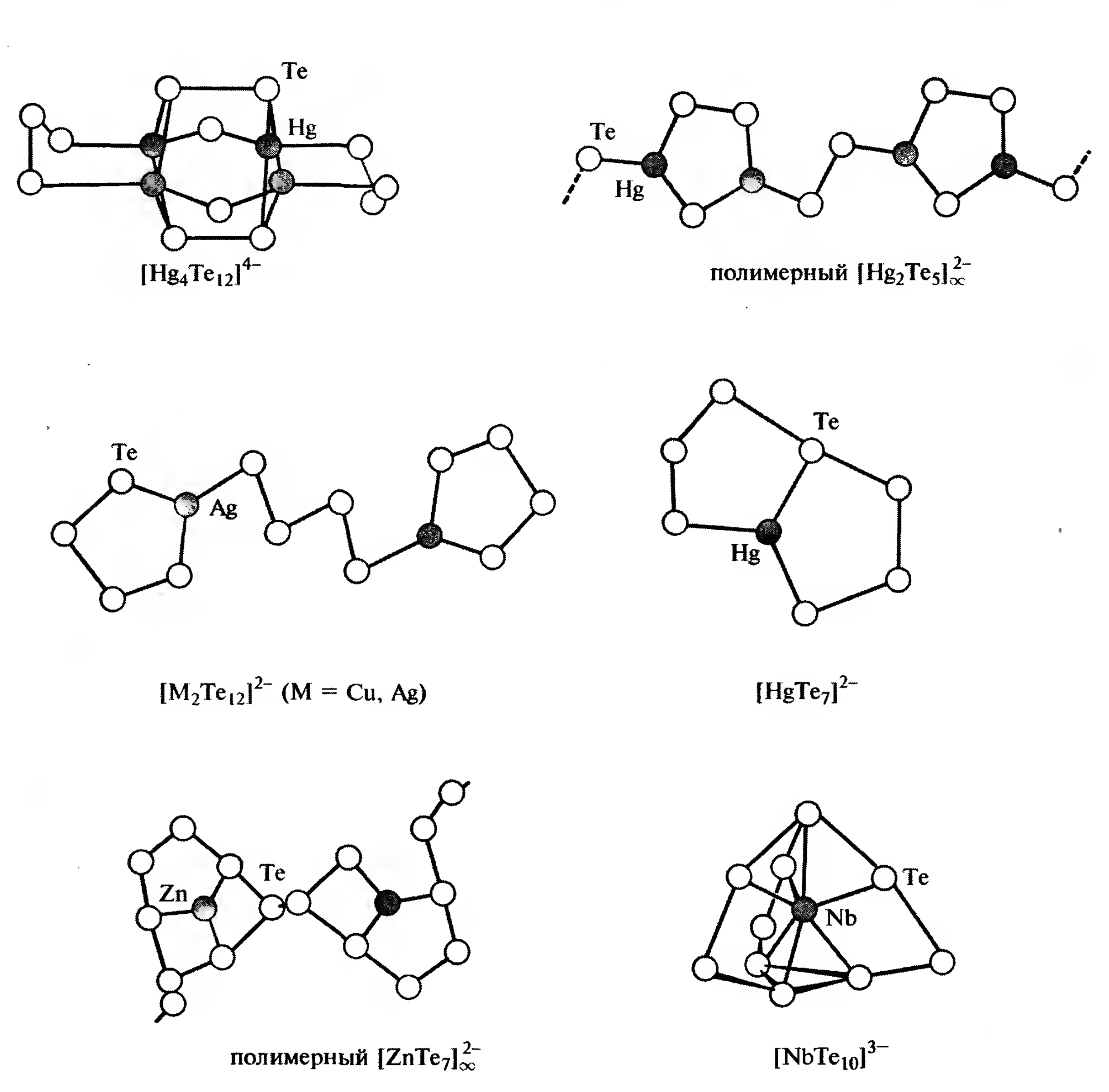


Рис. 16.10. Строение некоторых полителлуридных комплексов металлов

[67]. Кубаноподобные кластеры обнаружены в $[NEt_4]_3[Fe_4(\mu_3\text{-}Te)_4(TePh)_4]\cdot 2MeCN$ [68] и, весьма неожиданно, в $NaTe_3$, в структуре которого присутствуют связанные друг с другом кластеры Te_{12}^{6-} [69]. Трехъядерный анион $[Cr_3Te_{24}]^{3-}$ имеет такую же структуру, как и его селеновый аналог (с. 114) [51]. Можно также упомянуть о планарном ионе $[TeS_3]^{2-}$ и спиро-бициклическом $[Te(\eta^2\text{-}S_5)_2]^{2-}$, в котором атом Te также имеет планарное окружение [70] (ср. с Se_{11}^{2-} на рис. 16.8).

16.2. Соединения селена, теллура и полония

16.2.1. Селениды, теллуриды и полониды

Все три элемента легко реагируют с большинством металлов и многими неметаллами, образуя бинарные халькогениды. Фактически селениды и теллуриды являются наиболее распространенными минералами этих элементов (с. 100). Изобилуют нестехиометрические производные, особенно это относится к соединениям с переходными элементами (где различие электроотрицательности невелико и меняются степени окисления), и многие халькогениды можно рассматривать как металлические сплавы. Многие такие соединения нашли важное применение в твердотельной оптике, электрических и термоэлектрических устройствах и потому хорошо изучены. Для более электроположительных элементов (например, элементов 1-й и 2-й групп) халькогениды могут рассматриваться как «соли» халькогеноводородных кислот H_2Se, H_2Te и H_2Po (см. следующий раздел).

Селениды и теллуриды щелочных металлов могут быть получены непосредственным взаимодействием простых веществ при умеренной температуре в отсутствие воздуха или еще лучше — в среде жидкого аммиака. Они бесцветны, растворимы в воде и легко окисляются на воздухе до простого вещества (халькогена). Структуры этих соединений не являются неожиданными с точки зрения общих кристаллохимических закономерностей. Так, Li_2Se, Na_2Se и K_2Se имеют структуру антифлюорита (т. 1, с. 120); MgSe, CaSe, SrSe, BaSe, ScSe, YSe, LuSe и т.п. — структуру каменной соли (т. 1, с. 230); BeSe, ZnSe и HgSe — структуру цинковой обманки (с. 531); а CdSe — структуру вюрцита (с. 531). Аналогиные теллуриды подобны селенидам, хотя полного соответствия нет. Полониды также могут быть получены непосредственным взаимодействием простых веществ и относятся к наиболее устойчивым соединениям этого элемента: Na_2Po имеет структуру антифлюорита; полониды Ca, Ba, Hg, Pb и лантанидов — структуру NaCl; BePo и CdPo — структуру ZnS, а MgPo — структуру арсенида никеля (т. 1, с. 520). Температуры разложения этих полонидов около 600 ± 50 °C, исключение представляет малоустойчивый HgPo (температура разложения 300 °C), а производные лантанидов чрезвычайно устойчивы и не разлагаются даже при 1000 °C (например, для PrPo т. пл. 1253 °C, для TmPo т. пл. 2200 °C).

Халькогениды переходных металлов также получают непосредственным взаимодействием простых веществ при 400–1000 °C и в отсутствие воздуха. Эти соединения часто представляют собой нестехиометрические сплавы, хотя существуют и интерметаллические соединения, например: $Ti_{\sim 2}Se$, $Ti_{\sim 3}Se$, $TiSe_{0,95}$, $TiSe_{1,05}$, $Ti_{0,9}Se$, Ti_3Se_4, $Ti_{0,7}Se$, Ti_5Se_8, $TiSe_2$, $TiSe_3$ и т.д. [71,72]. Более детальное описание этих многочисленных соединений содержится в указанных статьях.

Большинство селенидов и теллуридов разлагается под действием воды или разбавленной кислоты с образованием H_2Se или H_2Te, но выход, особенно последнего, невелик.

Полихалькогениды (Se, Te, Po) менее устойчивы, чем полисульфиды (с. 36). Взаимодействие щелочных металлов с Se в жидком аммиаке дает M_2Se_2, M_2Se_3 и M_2Se_4, опубликованы сведения и об аналогичных полителлуридах (см. предыдущий раздел). Однако многие из этих соединений весьма неустойчивы термически и склонны окисляться на воздухе.

16.2.2. Водородные соединения

H_2Se (подобно H_2O и H_2S) может быть получен непосредственным взаимодействием простых веществ (выше 350 °C), однако H_2Te и H_2Po не могут быть получены этим способом из-за их термической неустойчивости. H_2Se — бесцветный газ с отвратительным запахом, может быть получен гидролизом Al_2Se_3, действием разбавленных минеральных кислот на FeSe или реакцией газообразных Se и H_2 на поверхности катализатора.

$$Al_2Se_3 + 6H_2O \longrightarrow 3H_2Se + 2Al(OH)_3$$

$$FeSe + 2HCl \longrightarrow H_2Se + FeCl_2$$

$$Se + H_2 \rightleftharpoons H_2Se$$

В этой последней реакции степень превращения сначала с повышением температуры растет, а затем из-за термолиза продуктов падает: она превышает ~40% между 350–650 °С и оптимальна (64%) при 520 °С.

H_2Te — также бесцветный дурно пахнущий токсичный газ, который лучше получать электролизом 15–50%-ного водного раствора H_2SO_4 на теллуровом катоде при –20 °С, токе 4,5 А и напряжении 75–110 В. Его можно также получить гидролизом Al_2Te_3, действием хлороводородной кислоты на теллуриды Mg, Zn, Al или восстановлением Na_2TeO_3 с помощью $TiCl_3$ в буферном растворе. Выше 0 °С это соединение неустойчиво и во влажном воздухе и на свету разлагается. H_2Po еще менее устойчив, и может быть получен только в следовых количествах (порядка 10^{-10} г) путем восстановления полония магниевой фольгой в разбавленной HCl, эта реакция обнаруживается радиохимическими методами.

Физические свойства трех газообразных веществ сравниваются со свойствами H_2O и H_2S в табл. 16.4. Очевидны общие закономерности и «аномальные» свойства воды (т. 1, с. 580). Плотность жидкого и твердого H_2Se составляет 2,12 и 2,45 г · см$^{-3}$. H_2Te конденсируется в бесцветную жидкость (плотность 4,4 г · см$^{-3}$), а затем — лимонно-желтые кристаллы. Оба газа растворимы в воде примерно в той же степени, что и H_2S, при этом получаются растворы с возрастающей кислотностью среды (для сравнения: уксусная кислота имеет $K_a \sim 2 \cdot 10^{-5}$). Такие растворы осаждают селениды и теллуриды многих металлов из водных растворов их солей, но поскольку и H_2Se, и H_2Te легко окисляются (например, воздухом), часто одновременно образуются Se и Te.

H_2Se и H_2Te горят на воздухе синим пламенем, образуя диоксиды (с. 127). Галогены и другие окислители (например, HNO_3, $KMnO_4$) также быстро реагируют с ними в водном растворе, осаждая простые вещества. Взаимодействие H_2Se с SO_2 в водном растворе идет сложно, состав образующихся продуктов сильно зависит условий (ср. с жидкостью Вакенродера, с. 68): добавление селенида к раствору SO_2 дает смесь S и Se в соотношении 2 : 1 и кислородные кислоты серы, в то время как добавление SO_2 к водному раствору H_2Se дает преимущественно Se:

$$H_2Se + 5SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2S + Se + 3H_2SO_4$$

$$H_2Se + 6SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2S + Se + H_2S_2O_6 + 2H_2SO_4$$

$$H_2Se + 6SO_2 + 2H_2O \longrightarrow Se + H_2S_4O_6 + 2H_2SO_4$$

H_2Te подвергается окислительному присоединению к некоторым металлорганическим соединениям, например, $[Re(\eta^2\text{-}C_5Me_5)(CO)_2(thf)]$ реагирует в тетрагидрофуране при 25 °С с образованием $[HRe(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2(TeH)]$ и родственных двухъядерных комплексов [73]. Сведения о теллуровом аналоге гидроксид-иона TeH^- время от времени появлялись в литературе, но только недавно его надежно охарактеризовали кристаллографически в составе соединения $[PPh_4]^+[TeH]^-$ [74].

16.2.3. Галогениды

Как и в случае серы, для известных галогенидов тяжелых халькогенов существуют различные образцы стехиометрии. В отличие от более электроположительных Te и Po селен не образует бинарных иодидов. Для всех трех элементов известны многочисленные хлориды и бромиды, в частности для степеней окисления +1, +2 и +4. В высшей степени окисления +6 для трех элементов известны только фториды MF_6; кроме того, изучены SeF_4 и TeF_4, но для более низких степеней окисления известны только короткоживущие частицы FSeSeF, $Se{=}SeF_2$ и SeF_2, которые могут быть обнаружены при низкой температуре [75, 76]. Соединение, которое

Таблица 16.4. Некоторые физические свойства H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te и H_2Po

Свойство	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po
Т. пл., °С	0,0	−85,6	−65,7	−51	−36(?)
Т. кип., °С	100,0	−60,3	−41,3	−4	+37(?)
$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	−285,9	+20,1	+73,0	+99,6	–
Длина связи (M–H), нм	0,0957	0,1336	0,146	0,169	–
Валентный угол (H–M–H) (г)	104,5°	92,1°	91°	90°	–
Константа диссоциации					
HM^-, K_1	$1{,}8 \cdot 10^{-16}$	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$	$1{,}3 \cdot 0^{-4}$	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$	–
M^{2-}, K_2	–	$7{,}1 \cdot 10^{-15}$	$\sim 10^{-11}$	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$	–

раньше описывали как Te_2F_{10}, сейчас интерпретируют как $O(TeF_5)_2$ [76, 77] (с. 126). Наконец, Te образует ряд необычных низших галогенидов, которые структурно родственны с цепочками Te_x, присутствующими в элементарном теллуре.

Сведения об известных соединениях приведены в табл. 16.5, где указаны также их цвет, температуры плавления, кипения и разложения (если эти данные опубликованы). Удобно рассматривать получение, структуру и химические свойства этих разнообразных соединений в порядке возрастания степени окисления. Чтобы сравнить сведения об указанных галогенидах с данными для галогенидов серы, см. с. 38–47.

Таблица 16.5. Галогениды селена, теллура и полония

Степень окисления	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
< 1		Te_2Cl Te_3Cl_2 серебристо-серый, т. пл. 238 °C (перитектика)	Te_2Br серые иглы, т. пл. 224 °C, (перитектика)	Te_2I серебристо-серый $[(Te_2)_2(I_2)_x]$ ($x \le 1$) металлоподобный черный
+1	(FSeSeF) и (Se=SeF_2) найдены при низкой температуре	Se_2Cl_2 желто-коричневая жидкость, т. пл. −85 °C, т. кип. 130 °C (с разложением)	(β)-Se_2Br_2 кроваво-красная жидкость, т. кип. 225 °C (с разложением) (α-SeBr, т. пл. +5 °C)	α-Te_4I_4 черный, т. пл.185 °C (перитектика) β-TeI черный
+2	(SeF_2) найден при низкой температуре	($SeCl_2$) разлагается в парах («$TeCl_2$») черный эвтектический $PoCl_2$ темный рубиново-красный, т. пл. 355 °C, возг. при 130 °C	($SeBr_2$) разлагается в парах («$TeBr_2$») коричневый, разлагается (см. текст) $PoBr_2$ пурпурно-коричневый, т. пл. 270 °C (разлагается)	(PoI_2) неочищенный (при разложении PoI_4 при 200 °C)
+4	SeF_4 бесцветная жидкость, т. пл. −10 °C, т. кип. 101 °C TeF_4 бесцветный, т. пл. 129 °C разлагается выше 194 °C PoF_4(?) твердый, образуется при разложении PoF_6	Se_4Cl_{16} бесцветный, т. пл. 305 °C, возг. при 196 °C Te_4Cl_{16} светло-желтый в твердом состоянии, красная жидкость, т. пл. 223 °C, т. кип. 390 °C $PoCl_4$ желтый, разлагается выше 200 °C до $PoCl_2$, т. пл. 300 °C, т. кип. ~390 °C (экстрапол.)	α-Se_4Br_{16} оранжево-красный, т. пл. 123 °C (также β-Se_4Br_{16}) Te_4Br_{16} желтый, т. пл. 388 °C (под Br_2) т. кип. 414 °C (под Br_2) $PoBr_4$ ярко-красный, т. пл. 330 °C, т. кип. 360 °C (200 мм рт. ст.)	Te_4I_{16} черный, т. пл. 280 °C, разлаг. при 100 °C PoI_4 черный, разлагается выше 200 °C
+6	SeF_6 бесцветный газ, т. пл. −35 °C (2 атм), возг. −47 °C TeF_6 бесцветный газ, т. пл. −38 °C, возг. при −39 °C		*Смешанные галогениды* $TeBr_2Cl_2$ желтый в твердом виде, рубиново-красная жидкость, т. пл. 292 °C, т. кип. 415 °C $TeBr_2I_2$ гранатово-красные кристаллы, т. пл. 325 °C, разлаг. при 420 °C $PoBr_2Cl_2$ желто-розовый ($PoCl_2$ + Br_2 пар)	

Низшие галогениды

Фазовые соотношения в системах теллур–галоген изучены только недавно: установлено существование ряда субгалогенидов с различными структурами, основанными на спирально-цепочечной структуре самого теллура [78] рис. 16.11.

Так, реакция Te с Cl_2 при тщательно контролируемых условиях в запаянной ампуле [79] дает Te_3Cl_2 (рис. 16.11,*б*), в котором каждый третий атом теллура в цепи окисляется при введении двух атомов Cl; образуется ряд 4-координационных псевдо-тригонально-бипирамидальных групп с аксиальными атомами Cl, связанных пáрами неизмененных атомов Te: $-Te-Te-TeCl_2-Te-Te-TeCl_2-$ [80]. Te_2Br и Te_2I состоят из плоских зигзагообразных цепочек из атомов Te (рис. 16.11,*в*); вдоль цепи чередуются атомы теллура в тригонально-пирамидальном (псевдотетраэдрическом) и плоско-квадратном (псевдо-октаэдрическом) окружении. Эти цепи объединены попарно поперечными связями при тригонально-пирамидальных фрагментах, таким образом получается лента из сочлененных 6-членных циклов из атомов Te в конфигурации «ванна» [80]. Аналогичный структурный мотив найден в β-TeI (рис. 16.11,*г*), который получается при быстром охлаждении частично расплавленного α-TeI (см. ниже) от 190 °C: в этом случае третья связь от атомов Te в тригонально-пирамидальном окружении идет к атому иода, а не к соседней цепочке [80]. Более устойчивая вторая модификация α-TeI содержит тетрамерные молекулы Te_4I_4, которые в свою очередь очень слабо ассоциированы в цепи связями Te–I···Te (рис. 16.11,*д*); неплоский цикл Te_4 включает два несоседних 3-координированных атома Te в тригонально-пирамидальном окружении, соединенных с одной стороны мостиком из одиночного 2-координированного атома Te, а с другой — мостиком из 4-координированной плоской группы $>TeI_2$. Иной структурный мотив был обнаружен в необычном соединении включения состава $[(Te_2)_2(I_2)_x]$ ($x = 0{,}42–1{,}0$) [82], которое представляет собой яркие черные кристаллы с металлическим блеском, устойчивые на воздухе и получено по гидротермальной реакции действием 67%-ной водной HI на смесь Te и GeTe (1 : 1) при температуре ~170 °C с последующим медленным охлаждением (в течение 18 ч). Структура содержит двойные плоские слои из фрагментов Te_2, в которые включены молекулы I_2 до предельной формулы $[(Te_2)_2(I_2)]$. Атомы Te в двойных слоях имеют искаженное тетрагонально-пирамидальное окружение с одним коротким и четырьмя более длинными межатомными расстояниями Te–Te (0,2713 и 0,3323 нм соответственно; ср. с межатомными расстояниями на рис. 16.11). Расстояние I–I внутри молекул I_2 составляет 0,2866 нм (ср с 0,2715 нм в твердом иоде, с. 152). Полупроводниковые и нелинейные оптические свойства этих различных субгалогенидов теллура активно изучаются с целью возможного применения в электронике.

Другие «моногалогениды» этих халькогенов представлены яркоокрашенными тяжелыми жидкостями Se_2Cl_2 ($d_{25} = 2{,}774$ г · см$^{-3}$) и Se_2Br_2 ($d_{15} = 3{,}604$ г · см$^{-3}$). Оба соединения можно получить по реакции стехиометрических количеств простых веществ или лучше — добавлением галогена к суспензии порошкообразного Se в CS_2. Восстановление SeX_4 с помощью 3Se в запаянной ампуле при 120 °C тоже идет достаточно эффективно. Se_2Br_2 имеет структуру, аналогичную структуре S_2Cl_2 и S_2F_2 (с. 44, 39), с диэдральным углом 94°, углом Br–Se–Se 104° и относительно короткой связью Se–Se (0,224 нм, ср. с 0,2335 нм в моноклинном Se_8 и 0,2373 нм в гексагональном Se_∞) [83]. Структура Se_2Cl_2 не была определена, но предположительно аналогична. Se_2Br_2 является фактически метастабильной молекулярной формой (известна также как β-SeBr); структура более устойчивого α-SeBr до сих пор не изучена.

Некоторые смешанные производные были идентифицированы в неводных растворах спектроскопией ЯМР ^{77}Se. Среди них BrSeSeCl, Se_3X_2, Se_4X_2 [84]; и ClSeSCl, BrSeSCl, ClSeSBr и BrSeSBr [85]. ClSeSCl, образующийся при смешивании растворов S_2Cl_2 и Se_2Cl_2, реагирует с пентасульфидом титаноцена (с. 29) и дает главным образом S_7, SeS_6 и 1,2-Se_2S_5 с небольшой примесью 6-, 8-, 9- и 12-членных кольцевых молекул из атомов Se и S [86]. Подобная реакция с $SeBr_2$ ($SeBr_4$ + Se) в MeCN дает аналогичные Se–S-гетероциклы [87].

Здесь удобно также рассмотреть некоторые катионные субгалогениды, которые были недавно синтезированы. Реакция Se с $[NO][SbCl_6]$ в жидком SO_2 дает блестящие темно-красные кристаллы соединения $[Se_9Cl]^+[SbCl_6]^-$, которое является первым примером 7-членного цикла из атомов Se — $[цикло\text{-}Se_7\text{–}SeSeCl]^+$ (рис. 16.12,*а*) [88]. Кроме того, реакция стехиометрических количеств Se (или S), Br_2 и AsF_5 в жидком SO_2 дает темно-красные кристаллы или $[Br_2Se\text{–}SeSeBr]^+[AsF_6]^-$ (рис. 16.12,*б*) [89], или его S-аналога. Первое известное бинарное производное Se и I (скорее катионное, чем нейтральное) было получено [90] по реакции Se_4^{2+}

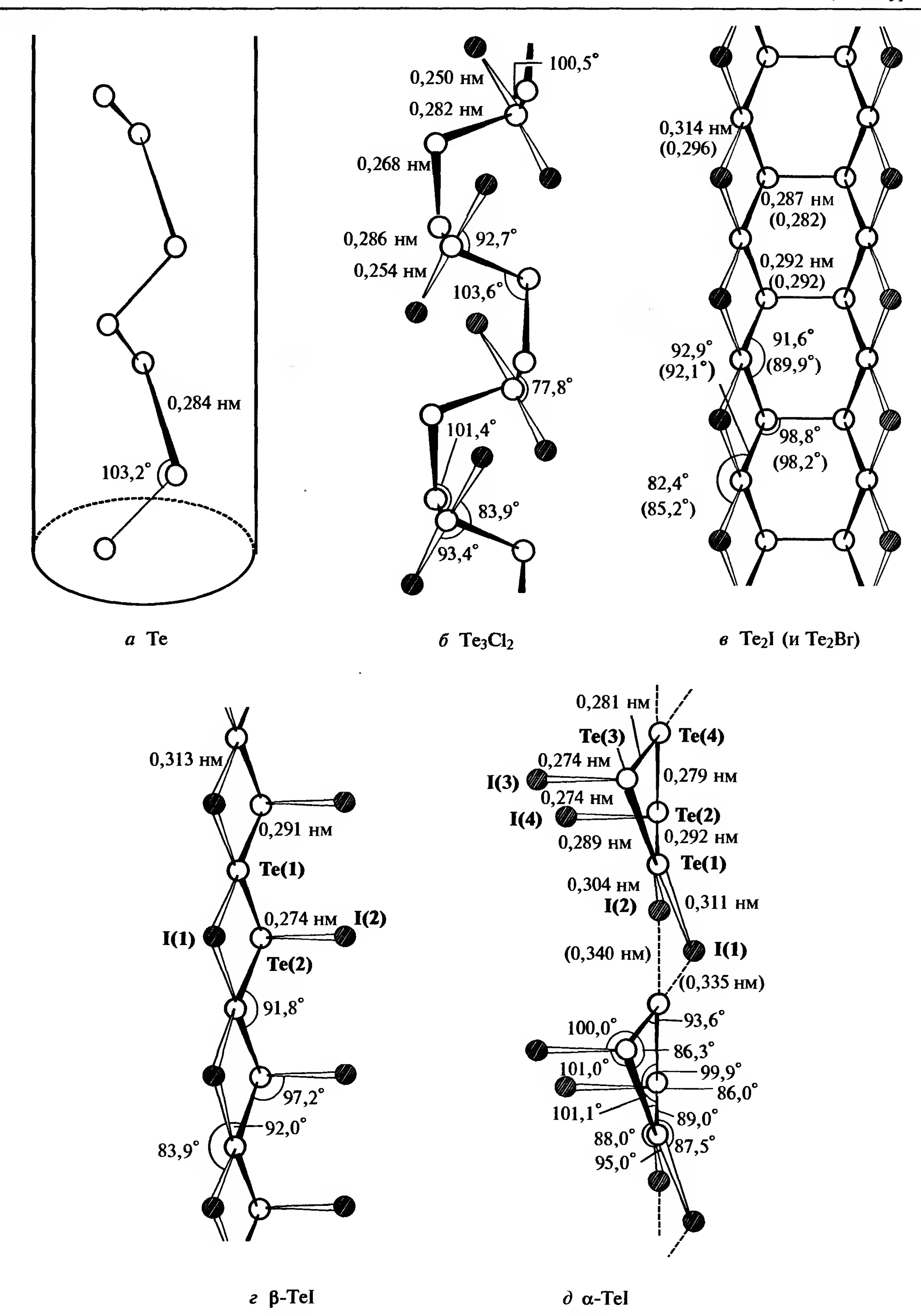


Рис. 16.11. Структурные взаимоотношения между теллуром и его субгалогенидами: теллур (*а*), Te_3Cl_2 (*б*), Te_2Br и Te_2I (*в*), β-TeI (*г*), α-TeI (*д*)

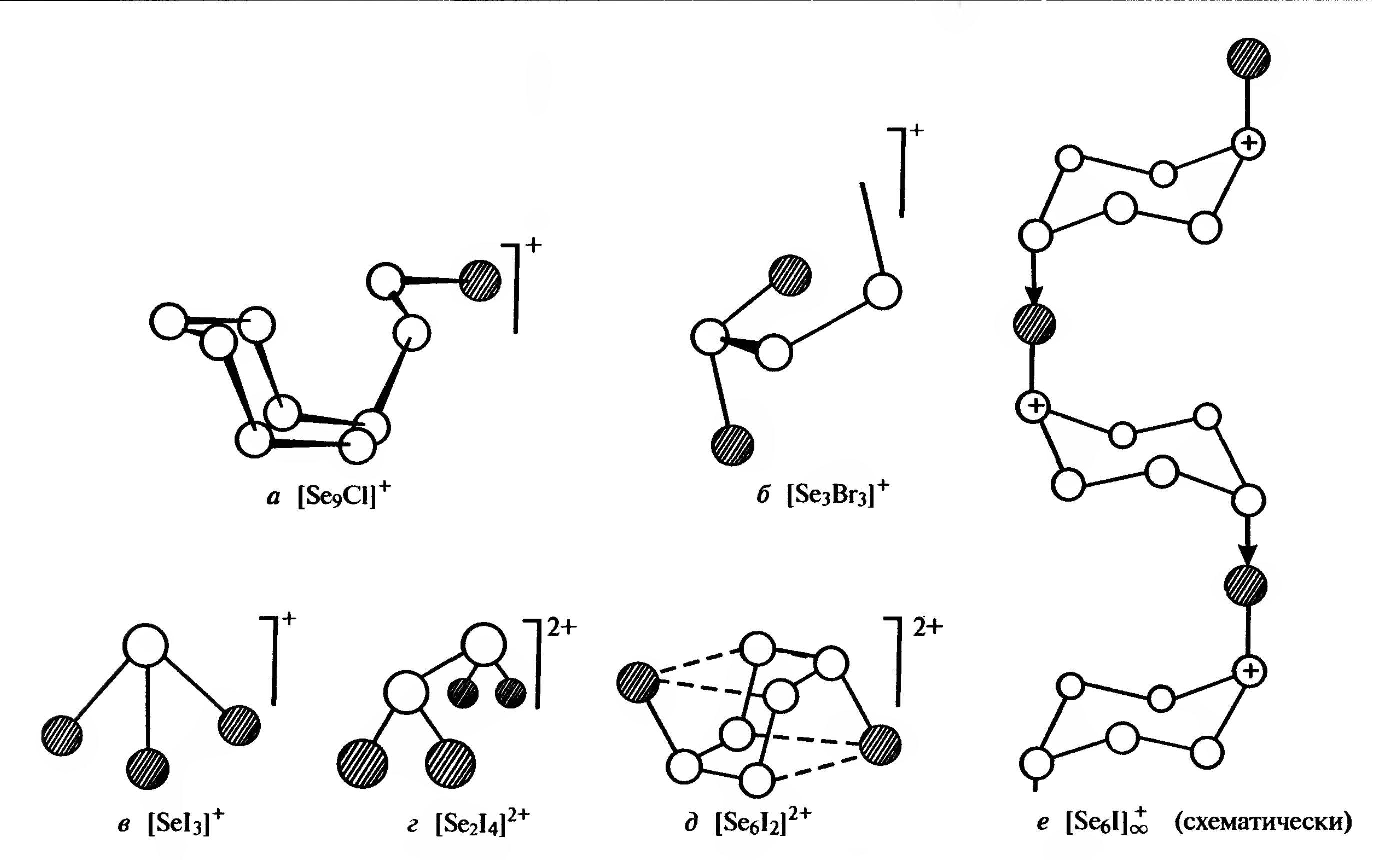


Рис. 16.12 Структуры некоторых катионных субгалогенидов селена

с I_2 в SO_2. Частицы состава SeI_3^+, $Se_2I_4^{2+}$, $Se_6I_2^{2+}$ были идентифицированы спектроскопией ЯМР на ядрах ^{77}Se, и впоследствии рентгеноструктурным анализом окончательно установлены их структуры (рис. 16.12,*в*, *г*, *д*) [91]. Полимерный катион $[Se_6I]_\infty^+$ показан на рис. 16.12,*е*.

Как ни странно, наиболее надежно среди дигалогенидов тяжелых халькогенов установлено существование соединений полония — темно-красного $PoCl_2$ и пурпурно-коричневого $PoBr_2$ (табл. 16.5). Оба они образуются непосредственным взаимодействием простых веществ или, более удобно, восстановлением $PoCl_4$ с помощью SO_2 и $PoBr_4$ с помощью H_2S при 25 °C.

Существование «$TeCl_2$» и «$TeBr_2$», описанных в старых источниках, вызывает сомнения, поскольку на фазовых диаграммах не обнаружено никаких следов этих соединений [79]. Однако не существует метода, позволяющего бесспорно установить существование сравнительно неустойчивых соединений между ковалентно связанными элементами (например, P и S, т. 1, с. 472, S и I, с. 45). Было заявлено, что $TeCl_2$ и $TeBr_2$ образуются, когда расплавленный теллур реагирует с CCl_2F_2 или $CBrF_3$ [92], хотя эти вещества, конечно, диспропорционируют до TeX_4 и Te при нагревании и фактически могут быть фазами эвтектического типа в системе. В твердом состоянии $SeCl_2$ и $SeBr_2$ неизвестны, но полагают, что они в виде неустойчивых частиц присутствуют в парах над SeX_4, они были идентифицированы в равновесных смесях в неводных растворах (см. предыдущий раздел).

Тетрагалогениды

Все 12 тетрагалогенидов Se, Te и Po известны, за исключением, возможно, SeI_4. Как и в случае PX_5 (т. 1, с. 465) и SX_4 (с. 45), они охватывают «ковалентно-ионную» границу, и для них известны многочисленные структурные типы; проявляется также влияние неподеленной пары электронов на стереохимию соединений (т. 1, с. 356). SeF_4 — это бесцветная реакционноспособная жидкость, которая дымит на воздухе и кристаллизуется в виде белого гигроскопичного твердого вещества (табл. 16.5). Его можно получить контролируемым фторированием селена (с использованием F_2 при 0 °C или AgF) или по реакции SF_4 с SeO_2 при температуре выше 100 °C. Работать с SeF_4 можно только с использованием тщательно высушенной аппаратуры из боросиликатного стекла, это удобный фторирующий реагент. По структуре его молекула в газовой фазе похожа на SF_4 (с. 39); это псевдо-тригонально-

бипирамидальная молекула с симметрией C_{2v}; геометрические параметры, полученные методом микроволновой спектроскопии, показаны на рис. 16.13,*а*. Такая же структура существует и в растворах данного соединения, однако с ростом концентрации увеличивается склонность к ассоциации через межмолекулярные фторидные мостики. Структура SeF_4 в кристаллической фазе также включает атом Se, связанный с четырьмя атомами F (искаженная псевдо-тригонально-бипирамидальная конфигурация), как показано на рис. 16.13,*б* ($Se–F_{ax}$ 0,180 нм, $Se–F_{eq}$ 0,167 нм, с аксиальными и экваториальными углами на атоме Se, равными 169,3° и 96,9° соответственно) [93]. Однако эти псевдо-тригонально-бипирамидальные молекулы собраны в слои за счет слабого межмолекулярного взаимодействия соседних молекул, так что в целом образуется искаженное октаэдрическое окружение с двумя более длинными связями Se···F по 0,266 нм (рис. 16.13,*б*), что несколько напоминает структуру, ранее установленную для TeF_4 (см рис. 16.13,*в* и далее).

TeF_4 получается в виде бесцветных, гигроскопичных, склонных к возгонке кристаллов путем контролируемого фторирования Te или TeX_2 с помощью смеси F_2 и N_2 при 0 °C или более удобным образом — по реакции SeF_4 с TeO_2 при 80 °C. Он разлагается выше 190 °C с образованием TeF_6 и

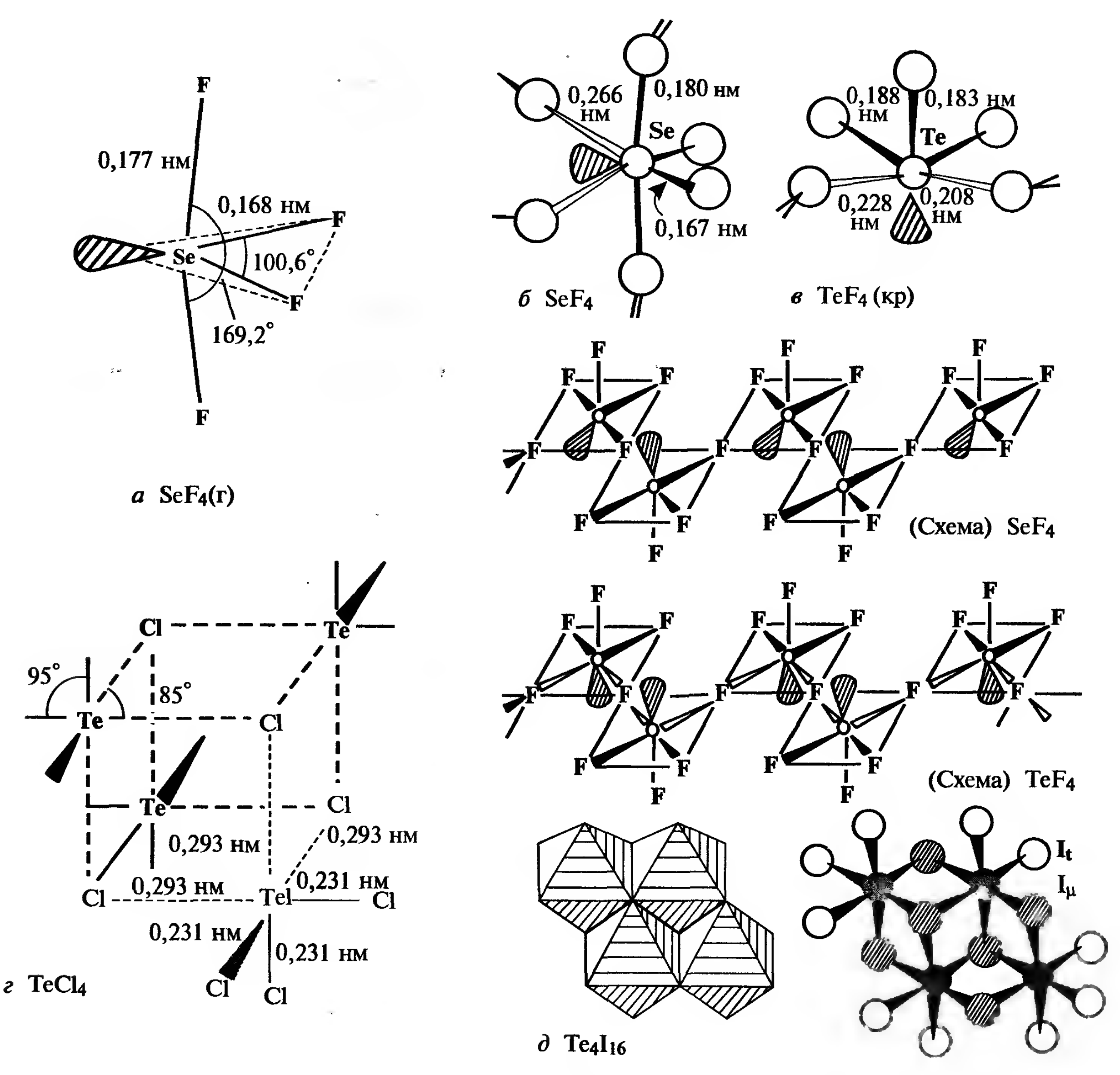
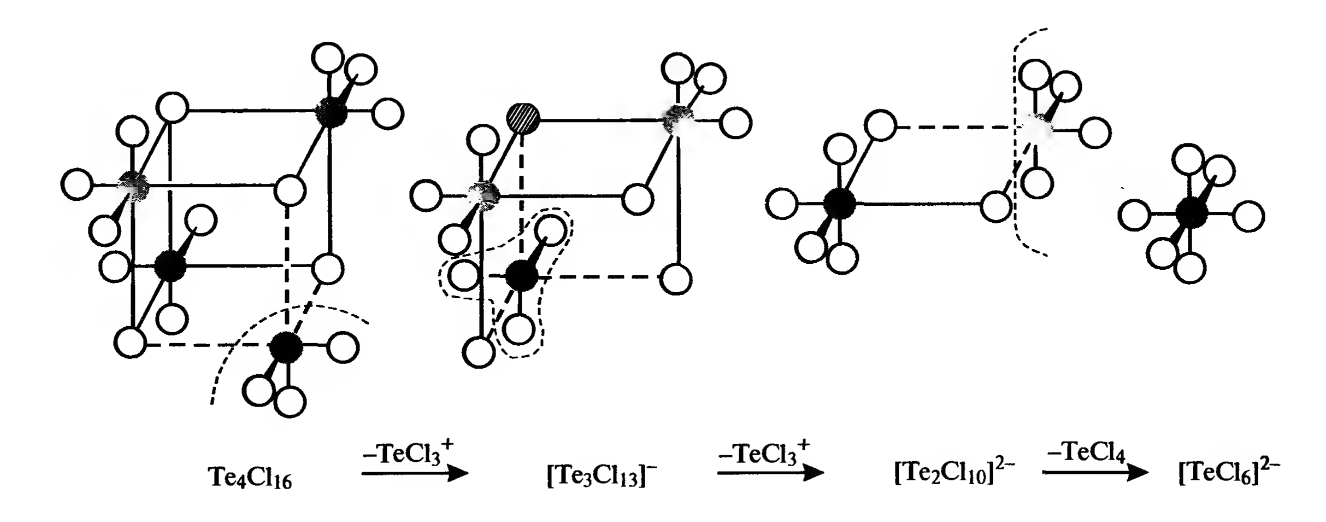


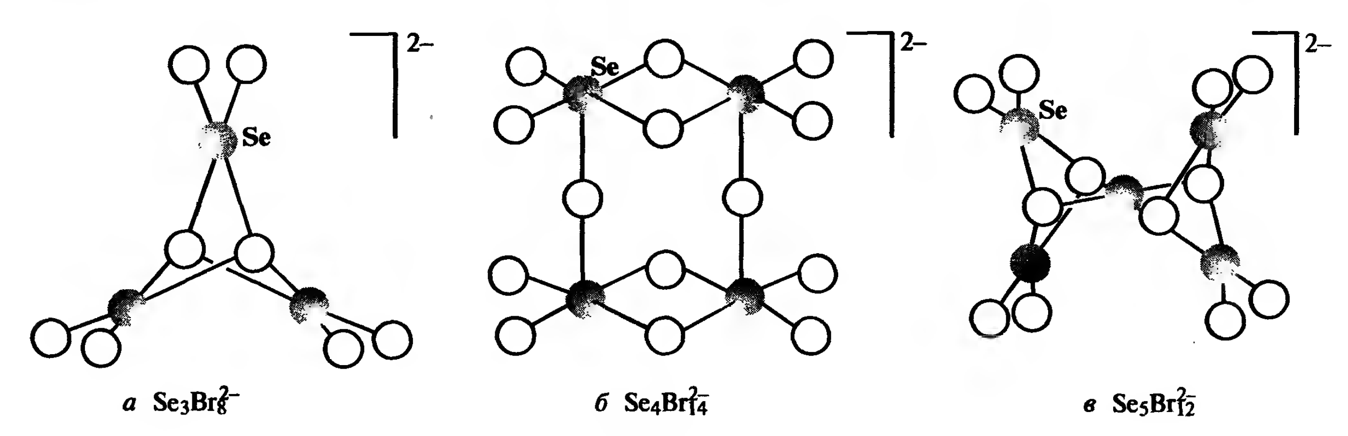
Рис. 16.13. Строение некоторых тетрагалогенидов Se и Te: *а* — SeF_4(г); *б* — кристаллический SeF_4 и схематическое изображение ассоциации псевдо-тригонально-бипирамидальных молекул (см. текст); *в* — координационное окружение Te в кристаллическом TeF_4 и схематическое изображение полимеризованных квадратно-пирамидальных частиц; *г* — тетрамерные частицы в кристаллическом $(TeCl_4)_4$; *д* — два способа изображения тетрамерных молекул в Te_4I_{16}, показывающие соединение ребрами октаэдрических фрагментов TeI_6

значительно более реакционноспособен, чем SeF_4. Например, он легко фторирует SiO_2 при температуре выше комнатной и реагирует с Cu, Ag, Au и Ni при 185 °С, образуя теллуриды и фториды металлов. Известны его аддукты с BF_3, AsF_5 и SbF_5 (см. также с. 125). Хотя в газовой фазе TeF_4, вероятно, мономерен, в кристаллическом состоянии он образует цепочки *цис*-связанных квадратно-пирамидальных фрагментов TeF_5 (рис. 16.13,*в*), аналогичных тем, что присутствуют в изоэлектронных ионах $(SbF_4^-)_n$ (т. 1, с. 528). Неподеленные пары электронов располагаются по очереди сверху и снизу от средней плоскости основания, и каждый атом Te смещен примерно на 0,030 нм в том же направлении. Однако локальное окружение атома Te несколько менее симметрично, чем предполагает это идеальное описание, и межатомные расстояния Te–F попадают в интервал 0,183–0,228 нм [93].

Другие тетрагалогениды могут легко быть получены непосредственным взаимодействием простых веществ. Кристаллические $SeCl_4$, $TeCl_4$ и β-$SeBr_4$ построены однотипно, их структурная единица — кубаноподобный тетрамер того же типа, что $[Me_3Pt(\mu_3\text{-}Cl)]_4$ (с. 491). Схема строения $TeCl_4$ показана на рис. 16.13,*г*: каждый атом Te смещен наружу вдоль оси третьего порядка и поэтому имеет окружение в виде искаженного октаэдра. Можно считать, что это результат отталкивания неподеленных электронных пар теллура, направленных к центру куба; в предельном случае может произойти разделение на ионы $TeCl_3^+$ и Cl^-. Соответственно эти три тетрагалогенида — хорошие проводники электрического тока (в расплавленном состоянии), и соли катионов SeX_3^+ и $TeCl_3^+$ могут быть выделены в присутствии сильных акцепторов галогенид-ионов, например: $[SeCl_3]^+[GaCl_4]^-$, $[SeBr_3]^+[AlBr_4]^-$, $[TeCl_3]^+[AlCl_4]^-$. Однако в растворе структура зависит от донорных свойств растворителя [94]: в донорных растворителях, таких как MeCN, Me_2CO и EtOH, электропроводность и колебательные спектры показывают наличие структуры $[L_2TeCl_3]^+Cl^-$, где L — молекула растворителя, в то время как в бензоле и толуоле соединение растворяется как непроводящий молекулярный олигомер, который при концентрации 0,1 М является тетрамером и находится в равновесии с более мелкими олигомерными частицами при более низких концентрациях. При удалении одного из фрагментов $TeCl_3^+$ из кубаноподобной структуры Te_4Cl_{16} остается трехъядерный анион $Te_3Cl_{13}^-$ который можно выделить из бензольных растворов в виде соли крупного противоиона Ph_3C^+; анион имеет предсказанную структуру с симметрией C_{3v}, включающую три сочлененных ребрами октаэдра с центральным атомом Cl, служащим тройным мостиком [95]. Удаление следующего фрагмента $TeCl_3^+$ ведет к состоящему из двух сочлененных по ребрам октаэдров аниону $Te_2Cl_{10}^{2-}$, который был выделен в составе кристаллической соли $[AsPh_4]_2^+[Te_2Cl_{10}]^{2-}$. Удаление последнего фрагмента $\{TeCl_4\}$ приводит к образованию октаэдрического аниона $TeCl_6^{2-}$ (с. 125), как это показано на схеме внизу.

Опубликованы сведения о многочисленных кристаллических структурах соединений, содержащих пирамидальные катионы $Se^{IV}Cl_3^+$, $Se^{IV}Br_3^+$, $Te^{IV}Cl_3^+$ и др. [96] и анионы $Se^{II}Cl_4^{2-}$, $Se_2^{II}Cl_6^{2-}$ [97], $Se_3Cl_{13}^-$ $Se_3Br_{13}^-$[98]; $SeCl_5^-$, $TeCl_5^-$, $TeCl_6^{2-}$ и т.п. [99]. Анионные структуры отвечают ожидаемым для производных Se^{II}: они содержат плоско-квадратные (псевдооктаэдрические) структурные единицы, а трехъядерные анионы, содержащие Se^{IV}, такие же, как описанный выше теллуровый аналог. (См. также с. 125). Кроме того, существует примечательный ряд двухзарядных бромоселенат(II)-анионов, строение которых основано на сочлененных плоских





а $Se_3Br_8^{2-}$ *б* $Se_4Br_{14}^{2-}$ *в* $Se_5Br_{12}^{2-}$

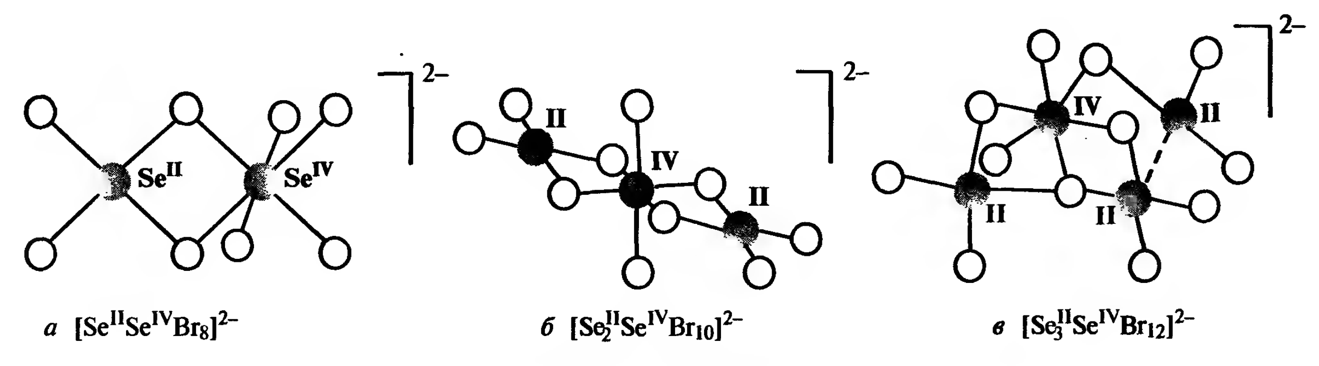
Рис. 16.14 Строение некоторых бромоселенат(II)-анионов

фрагментах {$SeBr_4$}, например $Se_3Br_8^{2-}$, $Se_4Br_{14}^{2-}$ и $Se_5Br_{12}^{2-}$ (см. рис. 16.14,*а*, *б*, *в*) [100].

Получен также ряд новых соединений со смешанной степенью окисления селена — двухзарядные бромополиселенат(II,IV)-анионы; для этого были использованы диссоциативные равновесия $^1/_4Se_4Br_{16} \rightleftharpoons SeBr_4 \rightleftharpoons SeBr_2 + Br_2$ и $2SeBr_2 \rightleftharpoons Se_2Br_2 + Br_2$. Осторожное добавление Br_2 к таким растворам в слабополярных органических растворителях смещает эти равновесия и позволяет выделить тетраалкиламмониевые и тетрафенилфосфониевые соли анионов $Se_2Br_8^{2-}$, $Se_3Br_{10}^{2-}$ и $Se_4Br_{12}^{2-}$, в виде темно-красных кристаллических веществ, в структуре которых присутствуют сочлененные плоско-квадратные и октаэдрические фрагменты (см. рис. 16.15,*а*, *б*, *в*) [101].

Сам $SeBr_4$ обладает диморфизмом: α-форма, как и β-$SeBr_4$, рассмотренный на с. 123, имеет кубаноподобные тетрамерные структурные единицы (Se–Br_t 0,237 нм, Se–Br_μ 0,297 нм), но две формы отличаются друг от друга пространственным расположением тетрамеров [102]. TeI_4 имеет совершенно другое строение с тетрамерами из связанных ребрами октаэдров {TeI_6}, которое раньше не встречалось в бинарных неорганических соединениях (рис. 16.13,*д*) [103]. Молекула близка к идеальной симметрии C_{2h}: крайние октаэдры соединены двумя ребрами с двумя соседними центральными октаэдрами, которые, в свою очередь, сочленяются тремя ребрами с тремя соседними октаэдрами (Te–I_t 0,277 нм, Te–$I_{\mu2}$ 0,311 нм, Te–$I_{\mu3}$ 0,323 нм). Заметное межмолекулярное связывание здесь отсутствует. Сравнение структуры и параметров связи для гомологов ряда TeF_4, $TeCl_4$ ($TeBr_4$), TeI_4 показывает растущую делокализацию неподеленной электронной пары атома Te. Этот эффект также наблюдается в соединениях других элементов с электронной конфигурацией ns^2np^0 (например, Sn^{II}, Pb^{II}, As^{III}, Sb^{III}, Bi^{III}, I^V, см. т. 1, с. 358, 360, 529) и коррелирует с изменением электроотрицательности и поляризующей способности галогенов.

Структура галогенидов PoX_4 подробно не изучена. Некоторые свойства соединений указаны в табл. 16.5. PoF_4 не охарактеризован в достаточной степени. $PoCl_4$ образует ярко-желтые моноклинные кристаллы, которые можно расплавить в атмосфере хлора, а $PoBr_4$ имеет кубическую гранецентрированную решетку с $a_0 = 0,560$ нм. Эти соединения и PoI_4 можно получить непосредственным взаимодействием простых веществ или непрямым путем, например хлорированием PoO_2 с помощью HCl, PCl_5 или $SOCl_2$, либо по реакции PoO_2 с HI при



а $[Se^{II}Se^{IV}Br_8]^{2-}$ *б* $[Se_2^{II}Se^{IV}Br_{10}]^{2-}$ *в* $[Se_3^{II}Se^{IV}Br_{12}]^{2-}$

Рис. 16.15 Строение некоторых бромополиселенат(II,IV)-анионов

200 °С. Аналогичные методы используют для получения тетрагалогенидов селена и теллура, например:

$TeCl_4$: $Cl_2 + Te$; $SeCl_2$ и Te, TeO_2 или $TeCl_2$; $CCl_4 + TeO_2$ при 500 °С

$TeBr_4$: $Te + Br_2$ при комн. темп.; водный раствор HBr и TeO_2

TeI_4: нагревание $Te + I_2$; Te + MeI; $TeBr_4$ + EtI

Два смешанных галогенида теллура(IV), приведенные в табл. 16.5, были получены действием жидкого брома на $TeCl_2$ с выделением твердого желтого $TeBr_2Cl_2$ и действием I_2 на $TeBr_2$ в эфирном растворе (образуется красный кристаллический $TeBr_2I_2$); структура этих соединений до сих пор не изучена.

Гексагалогениды

Из гексагалогенидов известны только бесцветные газообразные фториды SeF_6 и TeF_6 и летучие жидкости $TeClF_5$ и $TeBrF_5$. Гексафториды получают непосредственным фторированием простых веществ или по реакции BrF_3 с диоксидами. Они оба имеют октаэдрические молекулы (Se–F 0,167–0,170 нм и Te–F 0,184 нм). SeF_6 похож на SF_6 своей инертностью по отношению к воде, но он разлагается водными растворами KI или тиосульфатов. TeF_6 полностью гидролизуется за сутки при комнатной температуре.

Смешанные галогениды $TeClF_5$ и $TeBrF_5$ получены окислительным фторированием $TeCl_4$ или $TeBr_4$ в потоке F_2, разбавленного азотом, при 25 °С. В аналогичных условиях TeI_4 дает только TeF_6 и IF_5. $TeClF_5$ также можно получить действием ClF на TeF_4, $TeCl_4$ или TeO_2 при температуре ниже комнатной; это бесцветная жидкость (т. пл. −28 °С, т. кип. 13,5 °С) которая не реагирует с Hg, сухими металлами или стеклом при комнатной температуре.

Галогенидные комплексы

Удобно включить галогенидные комплексы в этот раздел о галогенидах Se, Te и Po, и фактически уже многое об этих соединениях сказано выше. Пентафтороселенаты(IV) можно получить как весьма неустойчивые белые твердые вещества состава $MSeF_5$ путем растворения фторида щелочного металла или TlF в SeF_4. Для кристаллической структуры соединения Me_4NSeF_5 характерна квадратно-пирамидальная форма ионов SeF_5^- [104] с межатомными расстояниями $Se–F_{верш}$ 0,171 нм, и $Se–F_{осн}$ 0,185 нм, и валентным углом $F_{верш}–Se–F_{осн}$ 84°, причем сам атом Se и электроны его неподеленной пары располагаются примерно на 0,020 нм ниже плоскости основания (ср. с рис. 16.13,*б*). Аналогичные соединения теллура лучше всего получать растворением MF и TeO_2 в водном растворе HF или в SeF_4; это белые кристаллические вещества. Ион TeF_5^- (подобно SeF_5^-) имеет искаженную квадратно-пирамидальную структуру (C_{4v}), в которой атом Te (и неподеленная пара электронов) находится примерно на 0,030 нм ниже плоскости основания; межатомные расстояния $Te–F_{верш}$ равны 0,184 нм, $Te–F_{осн}$ — 0,196 нм, валентный угол $F_{верш}–Te–F_{осн}$ 81° [104] (ср. с TeF_4, рис. 16.13,*в*). Сходство с другими изоэлектронными частицами состава $MF_5^{n\pm}$ иллюстрирует таблица 16.6; во всех случаях тот факт, что расстояние $M–F_{осн}$ больше, чем $M–F_{верш}$ и угол $F_{верш}–M–F_{осн}$ меньше, чем 90°, можно объяснить взаимным отталкиванием связей M–F в основании с неподеленной парой электронов.

Попытки получить соединения, содержащие ион TeF_6^{2-}, оказались безуспешными, хотя были использованы многие пути. Однако реакция Me_4NF с TeF_6 в безводном MeCN привела к новым семи- и восьмикоординационным частицам TeF_7^- (D_{5h}, пентагональная бипирамида) [105, 106] и TeF_8^{2-} (D_{4d}, квадратная антипризма) [105]. Протекает также интересная гетеролитическая реакция TeF_4 с четырехкоординационными комплексами родия $[Rh(CO)X(PEt_3)_2]$, (X = Cl, Br, NCS, NCO) при −78 °С с образованием необычного ионного комплекса состава $[Rh(CO)X(PEt_3)_2(TeF_3)]^+[TeF_5]^-$ [107]. Отметим, что лиганд TeF_3^+ изоэлектронен с PF_3, SbF_3 и т.п.

Хотя производные, содержащие TeF_6^{2-}, неизвестны, соединения с комплексными анионами SeX_6^{2-} и TeX_6^{2-} (X = Cl, Br, I) легко получаются в кристаллическом виде при непосредственном взаимодействии (например, $TeX_4 + 2MX$) или осаждением комплекса из раствора SeO_2 или TeO_2 в водном HX. Их наиболее примечательная особенность — правильная октаэдрическая структура, хотя это формально 14-электронные частицы. Полагают, что в

Таблица 16.6. Геометрические параметры некоторых изоэлектронных квадратно-пирамидальных частиц

Частица	$M—F_{верш}$, нм	$M—F_{осн}$, нм	Угол $F_{верш}—M—F_{осн}$
SbF_5^{2-}	0,200	0,204	83°
TeF_5^-	0,184	0,196	81°
BrF_5	0,168	0,181	84°
XeF_5^+	0,181	0,188	79°

случае крупных одноатомных лигандов умеренной электроотрицательности стереохимия определяется межлигандным отталкиванием, а неподеленная пара электронов либо находится на ns^2-орбитали (для изолированного иона), либо делокализована в низкоэнергетической зоне твердого тела [108]. Аналогичные результаты отмечались для октаэдрических Sn^{II} (т. 1, с. 358) и Sb^{III} (т. 1, с. 529).

16.2.4. Оксиды-галогениды и псевдогалогениды

Для Se^{IV} и Se^{VI} известны многочисленные оксиды-галогениды. $SeOF_2$ и $SeOCl_2$ — бесцветные дымящие на воздухе, летучие жидкости, в то время как $SeOBr_2$ — значительно менее устойчивое оранжевое твердое вещество, которое разлагается на воздухе при температуре выше 50 °C (табл. 16.7).

Эти соединения удобно получать по реакции SeO_2 с соответствующим тетрагалогенидом, а их молекулярная структура, вероятно, пирамидальная (подобно SOX_2, с. 48). $SeOF_2$ — это агрессивный реагент, который разрушает стекло, бурно реагирует с красным фосфором и порошкообразным SiO_2 и медленно — с Si. Рентгенографическое исследование показало, что в твердом состоянии пирамидальные частицы $SeOF_2$ объединяются в слои с помощью мостиковых атомов O и F, образуя таким образом вокруг каждого атома Se искаженно-октаэдрическое окружение с тремя короткими связями (с O и 2F) и тремя более длинными (мостиковыми) связями с соседними структурными фрагментами, сгруппированными вокруг неподеленной пары электронов [109]. Эта структура резко отличается от молекулярной дискретной структуры SOF_2 и служит еще одним примером влияния предпочтительного координационного числа на структуру и физические свойства изовалентных соединений (например, молекулярный BF_3 и шестикоординационный AlF_3, молекулярный GeF_4 и шестикоординационная слоистая решетка SnF_4 и, в меньшей степени, молекулярный AsF_3 и SbF_3 с фторидными мостиками; см. также диоксиды элементов 14-й группы и т.п.).

$SeOCl_2$ (табл. 16.7) — удобный растворитель: он имеет высокую диэлектрическую проницаемость (46,2 при 20 °C), большой дипольный момент (2,62 Д в бензольном растворе) и заметную электропроводность ($2 \cdot 10^{-5}$ $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ при 25 °C). Последняя обусловлена ионной диссоциацией, происходящей из-за переноса хлорид-иона: $2SeOCl_2 \rightleftharpoons SeOCl^+ + SeOCl_3^-$.

Оксиды-галогениды селена(VI) известны только для фтора (табл. 16.7). SeO_2F_2 — легко гидролизующийся бесцветный газ, который получается при фторировании SeO_3 с помощью SeF_4 (или KBF_4 при 70 °C) либо по реакции $BaSeO_4$ с HSO_3F при нагревании с обратным холодильником при 50 °C. Его колебательные спектры указывают на тетраэдрическую структуру с симметрией C_{2v} (как и следовало ожидать). Напротив, $SeOF_4$ представляет собой димер $[F_4Se(\mu\text{-}O)_2SeF_4]$, в котором каждый атом Se приобретает октаэдрическую координацию за счет двух мостиковых атомов O; в плоском центральном цикле Se_2O_2 расстояния Se–O равны 0,178 нм, угол Se–O–Se 97,5°, а расстояния $Se–F_{eq}$ и $Se–F_{ax}$ составляют 0,167 и 0,170 нм соответственно [110].

Еще два оксофторида селена могут быть получены по реакции SeO_2 со смесью F_2 и N_2: при 80 °C основной продукт реакции — «гипофторит» (точнее — фтороксигенат селена) F_5SeOF, в то время как при 120 °C преобладает пероксид $F_5SeOOSeF_5$. Соединения (табл. 16.7) можно очищать путем фракционной возгонки; это реакционноспособные, летучие бесцветные твердые вещества. Аналогичные соединения серы обсуждались на с. 43. Бесцветный жидкий $F_5SeOSeF_5$ (т. пл. −85 °C, т. кип. 53 °C) получен несколько более экзотическим способом [111]:

$$Xe(OSeF_5)_2 \xrightarrow{130\,°C} Xe + {}^1/_2O_2 + F_5SeOSeF_5$$

Соответствующее производное теллура $F_5TeOTeF_5$, получается при фторировании TeO_2 в медном сосуде при 60 °C в потоке смеси газов F_2 и N_2 (1 : 10); он представляет собой бесцветную подвижную, инертную в химическом отношении жидкость (т. пл. −36,6 °C, т. кип. 59,8 °C) [76, 77]. Угол Se–O–Se в $F_5SeOSeF_5$ равен 142,4° (±1,9°), как и в аналогич-

Таблица 16.7. Некоторые физические свойства оксидов-галогенидов селена

Свойство	$SeOF_2$	$SeOCl_2$	$SeOBr_2$	SeO_2F_2	$(SeOF_4)_2$	F_5SeOF	$F_5SeOOSF_5$
Т. пл., °C	15	10,9	41,6	−99,5	−12	−54	−62,8
Т. кип., °C	125	177,2	~220 (с разложением)	−8,4	65	−29	76,3
Плотность, $г \cdot см^{-3}$ (температура)	2,80 (21,5 °C)	2,445 (16 °C)	3,38 (50 °C)	–	–	–	–

ном соединении серы, и угол Te–O–Te очень близок к этому значению (145,5±2,1°). Фторирование Te в присутствии кислорода дает (помимо $Te_2F_{10}O$, с. 118) тяжелые бесцветные жидкости состава $Te_3^{VI}O_2F_{14}$ и $Te_6^{VI}O_5F_{26}$. Были также разработаны более целесообразные методы синтеза, позволяющие выделить и структурно охарактеризовать шестикоординационные оксофториды теллура(VI) — *цис-* и *транс-*$F_4Te(OTeF_5)_2$, *цис-* и *транс-*$F_2Te(OTeF_5)_4$, $FTe(OTeF_5)_5$ и даже $Te(OTeF_5)_6$ [112]. Подобным образом термолиз $B(OTeF_5)_3$ при 600 °C в проточном реакторе дает димер с кислородными мостиками состава $Te_2O_2F_8$, аналогичный описанному выше $Se_2O_2F_8$. $Te_2O_2F_8$ представляет собой бесцветную жидкость с чесночным запахом (т. пл. 28 °C, т. кип. 77,5°). Плоский центральный цикл Te_2O_2 характеризуется межатомным расстоянием Te–O 0,192 нм и углом Te–O–Te 99,5°, и снова экваториальные межатомные расстояния Te–F (0,180 нм) короче, чем аксиальные (0,185 нм) [110].

Группа $-OTeF_5$ (подобно группе $-OSeF_5$) имеет очень высокую электроотрицательность, об этом можно судить, например, по реакциям переноса лиганда для реагента $[B(OTeF_5)_3]$ [113]:

$$IF_5 + B(OTeF_5)_3 \longrightarrow FI(OTeF_5)_4$$

$$XeF_4 + B(OTeF_5)_3 \longrightarrow Xe(OTeF_5)_4$$

(см. также с. 243)

Прямое фторирование $B(OTeF_5)_3$ при 115 °C дает с 95%-ным выходом соединение F_5TeOF; это бесцветный газ, который при температуре ниже 0 °C конденсируется в бесцветную жидкость и, наконец, застывает в виде стекла около –80 °C; температура кипения (получена путем экстраполяции) составляет 0,6 °C [114]. Хлорпроизводное $ClOTeF_5$, фторотеллуровая кислота $HOTeF_5$ и ее анион F_5TeO^- (в виде цезиевой или тетраалкиламмониевой соли) тоже служат полезными синтонами для синтеза разнообразных производных металлов, например $[Fe(OTeF_5)_3]$ [115], $[Nb(OTeF_5)_6]^-$ и $[Ta(OTeF_5)_6]^-$ [116]. Другие примеры — $[Mn(CO)_5(OTeF_5)]$ и [Pt(норборнадиен)$(OTeF_5)_2$]. Группа $-OTeF_5$ может также выступать в роли мостикового лиганда, как в димерных комплексах Ag^I и Tl^I состава $[\{(\eta^2\text{-tol})Ag\}_2(\mu\text{-}OTeF_5)_2]$ [117] и $[\{(\eta^6\text{-mes})_2Tl\}_2(\mu\text{-}OTeF_5)_2]$ [118], в которых присутствует центральное плоское ядро M_2O_2 (tol = толуол C_6H_5Me; mes = мезитилен 1,3,5-$C_6H_3Me_3$). Получен также водородсодержащий анион $[H(OTeF_5)_2]^-$ [119].

Известны псевдогалогениды селена, в которых роль галогена играют цианид, тиоцианат или селеноцианат. В случае Se^{II} они намного более устойчивы по отношению к диспропорционированию, нежели галогениды. Примерами служат $Se(CN)_2$, $Se_2(CN)_2$, $Se(SeCN)_2$, $Se(SCN)_2$, $Se_2(SCN)_2$. Селеноцианат-ион $SeCN^-$, как и тиоцианат-ион, амбидентатен (т. 1, с. 304) и способен образовывать связи с центральными атомами металлов и через атом N, и через атом Se, как в комплексах осмия(IV): $[OsCl_5(NCSe)]^{2-}$, $[OsCl_5(SeCN)]^{2-}$ и *транс-*$[OsCl_4(NCSe)(SeCN)]^{2-}$ [120]. Теллуровые и полониевые псевдогалогенные аналоги включают $Te(CN)_2$ и $Po(CN)_4$, но они изучены намного хуже, чем селеновые производные. Был наконец получен «долгожданный» теллуроцианат-ион $TeCN^-$, его удалось выделить в кристаллической форме с использованием крупного противоиона [121]. Как и следовало ожидать, анион оказался практически линейным (угол Te–C–N равен 175°), а межатомные расстояния Te–C и C–N составляют 0,202 и 0,107 нм соответственно.

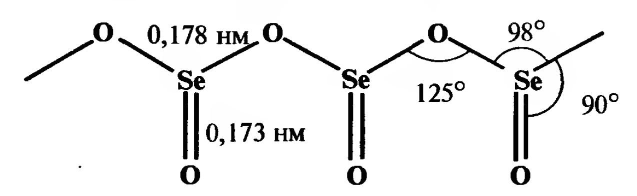
Два подробных обзора посвящены сравнению селеногалогенидов и теллурогалогенидов элементов главных групп и переходных металлов с соответствующими тиогалогенидами [122]. Другие неорганические соединения Se и Te, включающие связи с N, P и т.д., описаны на с. 131–134.

16.2.5. Оксиды

Монооксиды SeO и TeO кратковременно существуют в пламени, но не выделены как устойчивые твердые вещества. PoO был получен в виде черного, легко окисляющегося твердого вещества при самопроизвольном радиолитическом разложении $PoSO_3$.

Диоксиды всех трех элементов хорошо изучены; их можно получить прямым взаимодействием простых веществ. SeO_2 — белое твердое вещество, которое плавится в запаянной ампуле, превращаясь при 340 °C в желтую жидкость (возгоняется при 315 °C и давлении 760 мм рт. ст.). Он очень хорошо растворяется в воде и дает селенистую кислоту H_2SeO_3, которая при дегидратации снова превращается в диоксид селена. Он также хорошо растворяется (как тример) в $SeOCl_2$ и в H_2SO_4, в которой ведет себя как слабое основание. SeO_2 термодинамически менее устойчив, чем SO_2 или TeO_2, и легко восстанавливается до селена с помощью NH_3, N_2H_4 или SO_2 в водном растворе (но не газообразным SO_2). Он также находит применение в каче-

стве окислителя в органической химии. В твердом состоянии SeO_2 имеет полимерное строение: уплощенные пирамиды $\{SeO_3\}$ сочленены вершинами, и в каждой один концевой атом O.



TeO_2 существует в двух модификациях: желтый ромбический минерал теллурит (β-TeO_2) имеет слоистую структуру, в которой псевдо-тригонально-бипирамидальные группы $\{TeO_4\}$, сочленяясь по ребрам, образуют пáры (рис. 16.16,*а*), которые, в свою очередь, соединяются в слои (рис. 16.16,*б*) путем объединения остальных вершин. Напротив, синтетический α-TeO_2 («парателлурит») существует в виде бесцветных тетрагональных кристаллов, в которых очень похожие фрагменты $\{TeO_4\}$ (рис. 16.16,*в*) сочленены всеми вершинами (угол Te–O–Te 140°), образуя рутилоподобную трехмерную структуру (с. 299). При плавлении (т. пл. 733 °C) TeO_2 превращается в красную жидкость, он намного менее летуч, чем SeO_2. Диоксид теллура может быть получен при действии O_2 на Te, путем дегидратации H_2TeO_3 или термическим разложением основного нитрата при температуре выше 400 °C. TeO_2 не очень хорошо растворим в воде, он амфотерен и имеет минимум растворимости (при pH ~4,0); однако он очень хорошо растворим в $SeOCl_2$.

PoO_2 получается при прямом взаимодействии простых веществ при 250 °C или при термическом разложении гидроксида, нитрата, сульфата, селената полония(IV). Желтая (низкотемпературная) кубическая гранецентрированная форма имеет кристаллическую структуру типа флюорита; при нагревании он становится коричневым и может возгоняться в потоке кислорода при 885 °C. Однако при пониженном давлении он разлагается на простые вещества при ~500 °C. Существует также высокотемпературная тетрагональная форма красного цвета. PoO_2 амфотерен, хотя заметно более основен, чем TeO_2: например, он образует $Po(SO_4)_2$, в то время как аналогичная соль Te неизвестна.

Следует отметить закономерное увеличение координационного числа в диоксидах элементов 16-й группы и соответствующее влияние этого фактора на структуру:

Соединение	SO_2	SeO_2
КЧ	2	3
Структура	Молекулярная	Цепочечный полимер

Соединение	TeO_2	PoO_2
КЧ	4	8
Структура	Слоистая или трехмерная	Трехмерная типа флюорита

Трудность окисления Se до Se(VI) уже была отмечена (с. 107). Фактически, в отличие от SO_3 и TeO_3, SeO_3 термодинамически неустойчив по отношению к диоксиду:

$$SeO_3 \longrightarrow SeO_2 + {}^1/_2O_2; \qquad \Delta H^\circ = -46 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Для сравнения некоторые данные по стандартным теплотам образования ($-\Delta H^\circ_{обр}$) приведены в табл. 16.8.

Соответственно SeO_3 не может быть получен прямым окислением селена или SeO_2 и даже с трудом

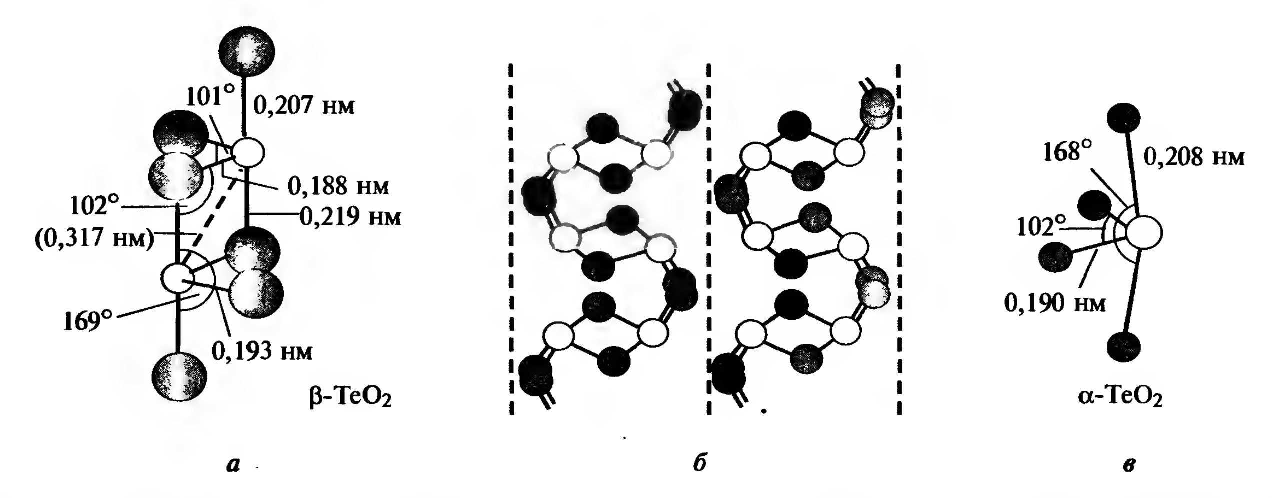


Рис. 16.16. Структурные единицы в кристаллическом TeO_2: пара связанных ребрами псевдо-тригонально-бипирамидальных групп $\{TeO_4\}$ в теллурите (β-TeO_2) (*а*), которые образуют слои путем объединения остальных вершин с соседними парами (*б*); фрагменты $\{TeO_4\}$ в парателлурите (α-TeO_2) (*в*)

Таблица 16.8. Стандартные теплоты образования ($-\Delta H^\circ_{обр}$ (298), кДж · моль$^{-1}$) для о MO_n

SO_2	SO_3	SeO_2	SeO_3	TeO_2	TeO_3
297	432	230	184	325	348

образуется при дегидратации H_2SeO_3 действием P_2O_5; лучший способ его получения — обработка K_2SeO_4 с помощью SO_3 при кипячении с обратным холодильником, с последующей возгонкой в вакууме при 120 °С. SeO_3 представляет собой белое, гигроскопичное твердое вещество, которое плавится при 118 °С, легко возгоняется при температуре выше 100 °С (при давлении 40 мм рт. ст.) и разлагается при нагревании выше 165 °С. Кристаллическая структура его построена из циклических тетрамеров Se_4O_{12}, конфигурация которых очень похожа на конфигурацию $(PNCl_2)_4$ (т. 1, с. 500). В газовой фазе, однако, происходит частичная диссоциация на мономеры. В расплавленном состоянии SeO_3, вероятно, имеет полимерное строение, подобно изоэлектронным полиметафосфат-ионам (т. 1, с. 492).

TeO_3 существует в двух модификациях: желто-оранжевой α-форме и более устойчивой, менее реакционноспособной серой β-форме. α-Форму получают дегидратацией $Te(OH)_6$ (с. 130) при 300–360 °С; β-TeO_3 образуется при нагревании α-TeO_3 или $Te(OH)_6$ в запаянной ампуле в присутствии H_2SO_4 и O_2 в течение 12 ч при 350 °С. α-TeO_3 имеет структуру, подобную структуре FeF_3, в которой октаэдрические группы TeO_6 объединены всеми вершинами, образуя трехмерную решетку. Он не взаимодействует с водой, но проявляет свойства сильного окислителя при нагревании со многими металлами и неметаллами. TeO_3 растворим также в горячих концентрированных щелочах и образует с ними теллураты (с. 130). β-Форма этого соединения еще менее реакционноспособна, но может реагировать с расплавом KOH.

Следы PoO_3 могут быть обнаружены, но в весовых количествах он не получен.

16.2.6. Гидроксиды и кислородные кислоты

Чрезвычайно разнообразная химия кислородных кислот серы (с. 57–72) не повторяется в свойствах более тяжелых элементов данной группы. Окислительно-восстановительные взаимоотношения уже были рассмотрены (с. 107). За исключением темно-коричневого гидратированного монооксида полония «$Po(OH)_2$», который осаждается при добавлении щелочи к свежеприготовленному раствору Po(II), известны только соединения со степенью окисления элементов +4 и +6.

Селенистая кислота $O{=}Se(OH)_2$, или H_2SeO_3, и теллуристая кислота H_2TeO_3 представляют собой белые твердые вещества, которые легко можно дегидратировать до диоксида (например, в потоке сухого воздуха). H_2SeO_3 лучше всего получать медленной кристаллизации водного раствора SeO_2 или окислением порошкообразного Se разбавленной азотной кислотой:

$$3Se + 4HNO_3 + H_2O \longrightarrow 3H_2SeO_3 + 4NO$$

Менее устойчивую H_2TeO_3 получают гидролизом тетрагалогенида или подкислением охлажденного водного раствора теллурита. Кристаллическая H_2SeO_3 построена из пирамидальных групп SeO_3 (Se–O 0,174 нм), которые объединены водородными связями с образованием слоистой ромбической решетки. Структура H_2TeO_3 неизвестна. Обе кислоты дают кислые соли $MHSeO_3$ и $MHTeO_3$ при реакции с соответствующей щелочью в водном растворе. Средние соли M_2SeO_3 и M_2TeO_3 можно получить аналогичным путем или при нагревании оксидов металлов с соответствующим диоксидом. Константы диссоциации кислот точно не определены, но приближенные значения их таковы:

H_2SeO_3:	$K_1 \sim 3{,}5 \cdot 10^{-3}$	$K_2 \sim 5 \cdot 10^{-8}$
H_2TeO_3:	$K_1 \sim 3 \cdot 10^{-3}$	$K_2 \sim 2 \cdot 10^{-8}$

Известны также диселениты щелочных металлов $M_2^ISe_2O_5$; по данным колебательной спектроскопии, они содержат ион $[O_2Se{-}O{-}SeO_2]^{2-}$ с симметрией C_{2v} и нелинейным фрагментом Se–O–Se (ср. с дисульфитом $O_3S{-}SO_3^{2-}$, с. 71). Селенистая кислота, в отличие от H_2TeO_3, может легко окисляться до H_2SeO_4 озоном в сильнокислой среде; она восстанавливается до элементарного селена действием H_2S, SO_2 или иодида в водном растворе.

Гидратированный диоксид полония $PoO(OH)_2$ получен в виде светло-желтого хлопьевидного осадка при добавлении разбавленного водного раствора

5 -2867

щелочи к раствору, содержащему Po(IV). Его свойства преимущественно кислотные, например:

$$PoO(OH)_2 + 2KOH \xrightleftharpoons{22\,°C} K_2PoO_3 + 2H_2O;$$

$$K_a = \frac{[PoO_3^{2-}]}{[OH^-]^2} = 8,2 \cdot 10^{-5}$$

Кислородные кислоты Se и Te в степени окисления +6 мало похожи друг на друга. H_2SeO_4 подобна H_2SO_4 (с. 59), в то время как ортотеллуровая кислота $Te(OH)_6$ и полиметателлуровая кислота $(H_2TeO_4)_n$ сильно отличаются от них.

Безводная H_2SeO_4 представляет собой вязкую жидкость, которая кристаллизуется в белое расплывающееся на воздухе твердое вещество (т. пл. 62 °С). Она теряет воду при нагревании и легко присоединяет SeO_3, образуя «пироселеновую» (диселеновую) кислоту $H_2Se_2O_7$ (т. пл. 19 °С) и триселеновую кислоту $H_4Se_3O_{11}$ (т. пл. 25 °С). Подобно серной кислоте селеновая кислота образует несколько гидратов, например $H_2SeO_4 \cdot H_2O$ (т. пл. 26 °С) и $H_2SeO_4 \cdot 4H_2O$ (т. пл. 52 °С). Кристаллическая H_2SeO_4 ($d = 2{,}961$ г · см$^{-3}$) состоит из тетраэдрических групп SeO_4, прочно объединенных водородными связями через все 4 атома кислорода в слои (межатомные расстояния составляют: Se–O 0,161 нм, O–H···O 0,261–0,268 нм). H_2SeO_4 может быть получена несколькими способами:

1) окисление H_2SeO_3 с помощью H_2O_2, $KMnO_4$ или $HClO_3$, которое можно формально представить следующими уравнениями реакций:

$$H_2SeO_3 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SeO_4 + H_2O$$

$$8H_2SeO_3 + 2KMnO_4 \longrightarrow 5H_2SeO_4 + K_2SeO_3 + 2MnSeO_3 + 3H_2O$$

$$5H_2SeO_3 + 2HClO_3 \longrightarrow 5H_2SeO_4 + Cl_2 + H_2O$$

2) окисление селена хлорной или бромной водой, например:

$$Se + 3Cl_2 + 4H_2O \longrightarrow H_2SeO_4 + 6HCl$$

3) действие бромной воды на суспензию селенита серебра:

$$Ag_2SeO_3 + Br_2 + H_2O \longrightarrow H_2SeO_4 + 2AgBr$$

Константы диссоциации H_2SeO_4 близки к константам для H_2SO_4, а именно: $K_2(H_2SeO_4)$ равна $1{,}2 \cdot 10^{-2}$. Селенаты похожи на сульфаты, и обе кислоты образуют ряд солей-квасцов (т. 1, с. 82). Селеновая кислота, однако, отличается от H_2SO_4 тем, что относится к сильным окислителям. Наиболее ярко это проявляется в ее способности химически растворять не только Ag (это делает и H_2SO_4), но также Au, Pd (и даже Pt в присутствии ионов Cl^-):

$$2Au + 6H_2SeO_4 \longrightarrow Au_2(SeO_4)_3 + 3H_2SeO_3 + 3H_2O$$

Она окисляет галогенид-ионы (за исключением F^-) до свободного галогена. Растворы S, Se, Te и Po в H_2SeO_4 ярко окрашены (для сравнения см. с. 21).

Напротив, две главные формы теллуровой кислоты не похожи на H_2SO_4 и H_2SeO_4, а теллураты не изоморфны сульфатам и селенатам. Ортотеллуровая кислота представляет собой белое твердое вещество (т. пл. 136 °С), кристаллическая структура которого построена из правильных октаэдрических молекул $Te(OH)_6$. Такое строение, которое сохраняется и в растворе (по данным спектроскопии КР), также отражается на химических свойствах; например, на кривой нейтрализации имеются разрывы в точках, отвечающих образованию NaH_5TeO_6, $Na_2H_4TeO_6$, $Na_4H_2TeO_6$ и Na_6TeO_6. К солям такого типа относятся и Ag_6TeO_6 и Hg_3TeO_6. Более того, диазометан превращает ортотеллуровую кислоту в гексаметиловый эфир $Te(OMe)_6$. В этом отношении Te похож на своих горизонтальных соседей по периодической системе — Sn, Sb и I, которые образуют изоэлектронные частицы $[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[Sb(OH)_6]^-$ и $IO(OH)_5$. Ортотеллуровая кислота может быть получена окислением порошкообразного Te раствором хлорноватой кислоты или окислением TeO_2 перманганатом калия в азотной кислоте:

$$5Te + 6HClO_3 + 12H_2O \longrightarrow 5H_6TeO_6 + 3Cl_2$$

$$5TeO_2 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 + 12H_2O \longrightarrow 5H_6TeO_6 + 2KNO_3 + 2Mn(NO_3)_2$$

Можно также окислить Te или TeO_2 с помощью CrO_3 в HNO_3 или 30%-ным H_2O_2 при кипячении с обратным холодильником. Подкисление теллуратов подходящей кислотой-осадителем служит еще одним удобным способом получения ортотеллуровой кислоты:

$$BaTeO_4 + H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow BaSO_4\downarrow + H_6TeO_6$$

$$Ag_2TeO_4 + 2HCl + 2H_2O \longrightarrow 2AgCl\downarrow + H_6TeO_6$$

Кристаллизация из водных растворов при температуре ниже 10 °С дает тетрагидрат $H_6TeO_6 \cdot 4H_2O$. Безводная кислота устойчива на воздухе при

100 °C, но выше 120 °C постепенно теряет воду, превращаясь в полиметателлуровую кислоту и аллотеллуровую кислоту (см. далее). В отличие от H_2SO_4 и H_2SeO_4 H_6TeO_6 — слабая кислота, приблизительные значения констант последовательной диссоциации таковы: $K_1 \sim 2 \cdot 10^{-8}$, $K_2 \sim 10^{-11}$, $K_3 \sim 3 \cdot 10^{-15}$. Она довольно сильный окислитель и восстанавливается до элементарного теллура под действием SO_2 и до H_2TeO_3 горячей HCl:

$$H_6TeO_6 + 3SO_2 \longrightarrow Te + 3H_2SO_4$$

$$H_6TeO_6 + 2HCl \longrightarrow H_2TeO_3 + 3H_2O + Cl_2$$

Полиметателлуровая кислота $(H_2TeO_4)_n$ ($n \approx 10$) — белый аморфный гигроскопичный порошок, образующийся при неполной дегидратации H_6TeO_6 на воздухе при 160 °C. С другой стороны, в водном растворе равновесие $nH_6TeO_6 \rightarrow (H_2TeO_4)_n + 2nH_2O$ можно сместить вправо, повышая температуру; последующее быстрое охлаждение приводит к осаждению умеренно растворимой полиметателлуровой кислоты. Структура ее неизвестна, но считают, что она содержит шестикоординированный атом Te. Аллотеллуровая кислота «$(H_2TeO_4)_3(H_2O)_4$» — это кислотный «сироп», получаемый при нагревании $Te(OH)_6$ в запаянной ампуле при 305 °C: это соединение не было получено в чистом виде, оно склонно превращаться в H_6TeO_6 при комнатной температуре или в $(H_2TeO_4)_n$ при нагревании на воздухе; на самом деле не исключено, что это смесь двух указанных веществ.

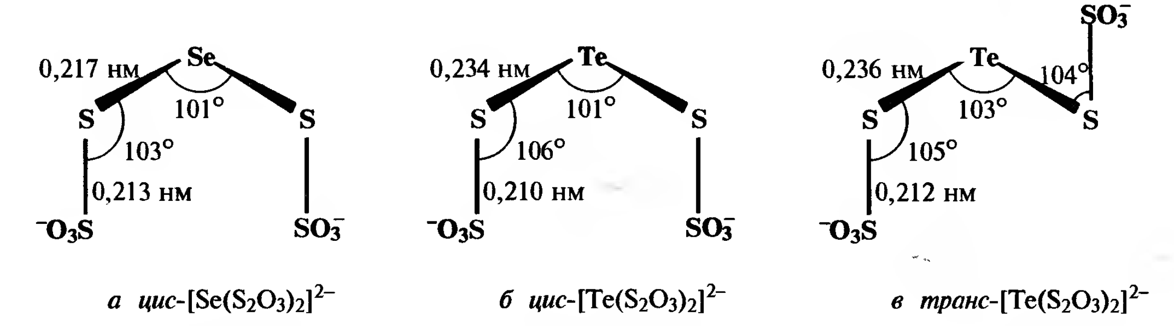
Теллураты получают сплавлением теллуритов с соответствующими нитратами, окислением теллуритов хлором или нейтрализацией теллуровой кислоты гидроксидами [123]. Интересный вариант — нагревание однородных смесей TeO_3 с оксидами металлов. Например, при нагревании с Rb_2O при 680 °C в течение нескольких недель образуются бесцветные кристаллы с необычной стехиометрией: $Rb_6Te_2{}^{VI}O_9$, которые содержат атомы теллура как в тетраэдрическом окружении (группы TeO_4^{2-}), так и в тригонально-бипирамидальном (группы TeO_5^{4-}), т.е. $Rb_6[TeO_5][TeO_4]$ [124].

В литературе описаны многочисленные пероксокислоты и тиокислоты селена и теллура и их производные [1], но эти данные не добавляют ничего принципиально нового в отношении химических свойств и строения соединений Se и Te. Примерами могут служить пероксоселенистая кислота HOSeO(OOH) (устойчива при −10 °C) и пероксоортотеллурат калия $K_2H_4TeO_7$, который тоже теряет кислород при комнатной температуре. Известны изомерные селеносульфаты $M_2^ISO_3Se$ и тиоселенаты $M_2^ISeO_3S$, они могут быть получены в водном растворе очевидными способами (SO_3^{2-} + Se) и (SeO_3^{2-} + S). Получены также бесцветные или желто-зеленые кристаллические селенополитионаты состава $M_2Se_xS_yO_6$ ($x = 1$, 2; $y = 2$, 4) и оранжево-желтые теллуропентатионаты $M_2^ITeS_4O_6$. Рентгеноструктурный анализ показал присутствие неразветвленных цепочек в разных конформациях, как и в самих политионатах (с. 69) [125]. Типичные примеры приведены на рис. 16.17. Видно, что эти соединения содержат атомы Se и Te, связанные с атомами серы, а не кислорода, и поэтому они образуют естественный мостик к сульфидам элементов 16-й группы, которые описаны в следующем разделе.

16.2.7. Другие неорганические соединения

Соединение красного цвета Se_4S_4 получено сплавлением эквимолярных количеств простых веществ; это ковалентное молекулярное производное, которое кристаллизуется из бензола. Аналогичным способом получены Se_2S_6, SeS_7 и TeS_7, все они структурно родственны S_8 (с. 13; см. также с. 113).

PoS образуется в виде черного осадка, когда к подкисленным растворам соединений полония до-



а *цис*-$[Se(S_2O_3)_2]^{2-}$ *б* *цис*-$[Te(S_2O_3)_2]^{2-}$ *в* *транс*-$[Te(S_2O_3)_2]^{2-}$

Рис. 16.17. Структуры и конформации неразветвленных цепочечных анионов в $Ba[Se(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$ (*а*), $Ba[Te(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$ (*б*) и $(NH_4)_2[Te(S_2O_3)_2]$ (*в*)

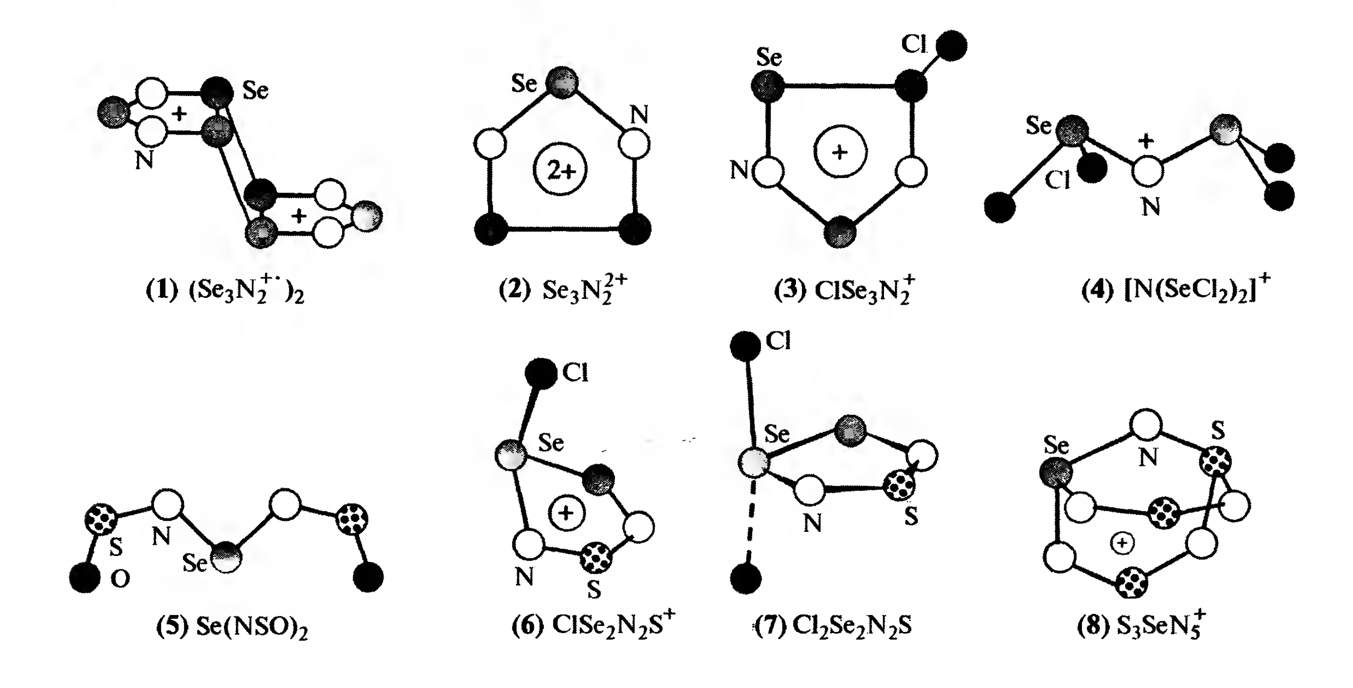
бавляют H_2S. Произведение растворимости для него ~$5 \cdot 10^{-29}$. Действие сульфида аммония на гидроксид полония(IV) дает то же соединение. Оно разлагается на простые вещества при нагревании до 275 °C при пониженном давлении, структура его неизвестна.

Химия соединений, содержащих связи Se–N или Te–N, в последнее десятилетие активно развивается, причем обнаружено много новых и необычных производных [126, 127]. Se_4N_4 — оранжевое кристаллическое вещество, чувствительное к удару, энергично разлагается при 160 °C. Оно похоже на свой серосодержащий аналог (с. 73): тоже термохромно (желто-оранжевое при –195 °C, красное при +100 °C) и обладает такой же молекулярной структурой (симметрия D_{2d}). Se_4N_4 можно получить по реакции безводного NH_3 с $SeBr_4$ (или с SeO_2 при 70 °C и под давлением). Новая красно-коричневая кристаллическая модификация — β-Se_4N_4, которая содержит очень похожие по структуре кластеры, но отличается их упаковкой, недавно получена по реакции SeO_2 с фосфанимином $Me_3SiNPMe_3$ [128]. Нитрид теллура можно получить аналогичным образом ($TeBr_4 + NH_3$); это лимонно-желтое взрывоопасное соединение с вероятной формулой Te_3N_4, а не Te_4N_4; структура его неизвестна.

Se_4N_4 реагирует с $[PtCl_2(PMe_2Ph)_2]$ в жидком аммиаке (50 атм) и дает с количественным выходом $[Pt(\eta^2\text{-}Se_2N_2)(PMe_2Ph)_2]$, в котором присутствует пятичленный гетероцикл $\overline{\text{Pt–SeNSeN}}$, включающий планарный атом Pt [129]. Такая же реакция с $[Pt(PPh_3)_3]$ в CH_2Cl_2 дает аналогичный трифенилфосфониевый комплекс и родственный темно-зеленый димер состава $[(Ph_3P)Pt(\mu,\eta^2\text{-}Se_2N_2)_2Pt(PPh_3)]$, в котором хелатирующий лиганд образует также мостик между двумя атомами Pt (через атомы N), так что получается центральное плоское ядро Pt_2N_2, копланарное с двумя плоскими пятичленными гетероциклами [130]. Бесчисленные другие Se–N-содержащие частицы были синтезированы и изучены методом рентгеноструктурного анализа, например 7π-электронный катион-радикал $Se_3N_2{}^{\bullet +}$ (**1**) [131], 6π-электронный катион $Se_3N_2^{2+}$ (**2**) [131], $ClSe_3N_2$ (**3**) [132], $[N(SeCl_2)_2]^+$ (**4**) [133], $Se(NSO)_2$ (**5**) [134], $ClSe_3N_2S^+$ (**6**) [134], $Cl_2Se_2N_2S$ (**7**) [134], $[S_3SeN_5]^+$ (**8**) [134] и т.д. Методы синтеза этих производных можно найти в оригинальных статьях.

Описания комплексов металлов с Se–N-содержащими лигандами тоже появляются в литературе в возрастающем количестве. Так, *цикло*-Se_4N_2 образует красно-коричневые донорно-акцепторные комплексы $[SnCl_4(\eta^1\text{-}N_2Se_4)_2]$ (**9**) и $[TiCl_4(\eta^2\text{-}N_2Se_4)]$ [135], в то время как реакция $[Se_2SN_2]_2Cl_2$ с *цис*-$[PtCl_2(PMe_2Ph)_2]$ в жидком аммиаке дает $[Pt(\eta^2\text{-}SeSN_2)(PMe_2Ph)_2]$, который, в свою очередь, в результате протонирования с помощью HBF_4 дает $[Pt(\eta^2\text{-}SeSN_2H)(PMe_2Ph)_2]^+$ (**10**) [136]. Изучены также диселеновые аналоги с лигандами $\eta^2\text{-}Se_2N_2{}^{2-}$ и $\eta^2\text{-}Se_2N_2H^-$ [137].

Гетероциклы, включающие P^V, — это $[1,5\text{-}(Ph_2P)_2N_4(SeMe)_2]$ (**11**), который содержит восьмичленный цикл в конформации «кресло» с двумя атомами Se, расположенными с обеих сторон плоскости P_2N_4, родственный $[1,5\text{-}(Ph_2P)_2N_4Se_2]$ (**12**) [138]. Реакция соединения (**12**) с $[PtCl_2(PEt_3)_2]$ дает



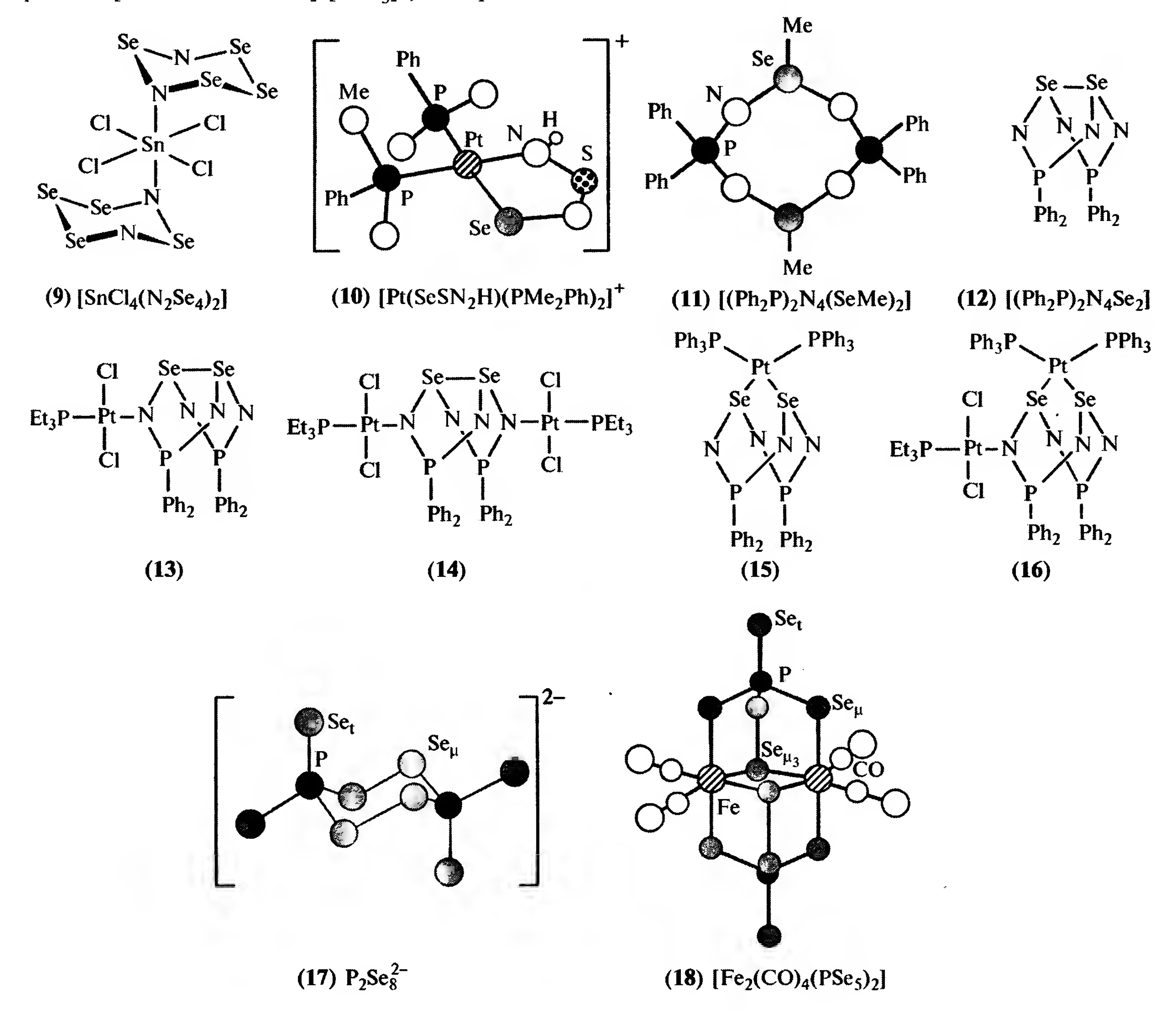
(**1**) $(Se_3N_2^{+\bullet})_2$ (**2**) $Se_3N_2^{2+}$ (**3**) $ClSe_3N_2^+$ (**4**) $[N(SeCl_2)_2]^+$

(**5**) $Se(NSO)_2$ (**6**) $ClSe_2N_2S^+$ (**7**) $Cl_2Se_2N_2S$ (**8**) $S_3SeN_5^+$

η^1-комплексы (**13**) и (**14**), которые, в свою очередь, могут подвергаться окислительному присоединению к $[Pt(\eta^2\text{-}C_2H_4)(PPh_3)_2]$, превращаясь в η^2-Se,Se′-комплексы (**15**) и (**16**) [139].

Реакция P_4Se_4 с растворимыми полиселенидами позволила впервые выделить P–Se-содержащий анион — желтый $P_2Se_8^{2-}$ (**17**), который в дальнейшем реагирует с $Fe(CO)_5$ и образует новый коричневый кластерный анион $[Fe_2(CO)_4(PSe_5)_2]$ (**18**) [140]. Известны другие многочисленные примеры; фактически это целая область науки, которая развивается очень быстро и каждый год синтезируются и исследуются много новых типов соединений.

Бурно развивается также химия соединений, содержащих теллур, халькоген и азот. К типичным примерам таких соединений относятся $Te(NSO)_2$ [141], изоморфный с $Se(NSO)_2$ (**5**), и катионный гетероцикл $[FTe\overline{NSNSeNSN}]^+[TeF_5]^-$, который образуется вместе с $[\{\overline{SeNSNS}e^\bullet\}_2]^{2+}[TeF_5]_2^-$, когда $Se(NSO)_2$ реагирует с TeF_4 в CH_2Cl_2 [142]. Первые устойчивые теллурофосфорановые комплексы состава $[M(CO)_5(Te{=}PBu^t_3)]$ (M = Cr, Mo, W) были получены в виде темно-красных кристаллов фотолизом гексакарбонилов в присутствии $Bu^t_3P{=}Te$; ожидаемая изогнутая форма молекулы была подтверждена рентгеноструктурным анализом (угол W–Te–P 120,1°) [143]. Напротив, реакция $Et_3P{=}Te$ с $[Mn(CH_2Ph)(CO)_5]$ в толуоле при кипячении с обратным холодильником приводит к внедрению атома Te в связь Mn–CH_2 и замещению двух карбонильных лигандов с получением красного кристаллического продукта состава $[Mn(CO)_3(PEt_3)_2(TeCH_2Ph)]$, в котором три карбонильных лиганда отвечают *ос*-конфигурации, а два третичных фосфиновых лиганда находятся в *транс*-положении относительно друг друга [144].



(**9**) $[SnCl_4(N_2Se_4)_2]$ (**10**) $[Pt(SeSN_2H)(PMe_2Ph)_2]^+$ (**11**) $[(Ph_2P)_2N_4(SeMe)_2]$ (**12**) $[(Ph_2P)_2N_4Se_2]$

(**13**) (**14**) (**15**) (**16**)

(**17**) $P_2Se_8^{2-}$ (**18**) $[Fe_2(CO)_4(PSe_5)_2]$

Растущая основность тяжелых элементов 16-й группы отражается в увеличении количества солей оксокислот. Так, полоний образует $Po(NO_3)_4 \cdot xN_2O_4$, $Po(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ и основные сульфат и селенат $2PoO_2 \cdot SO_3$ и $2PoO_2 \cdot SeO_3$. Все перечисленные соли белые, а гидратированный хромат $Po(CrO_4)_2 \cdot xH_2O$ — желтый. Об осаждении нерастворимых карбоната, иодата, фосфата и ванадата полония(IV) имеется лишь фрагментарная информация. Теллур(IV) образует белый основный нитрат $2TeO_2 \cdot HNO_3$ и основные сульфат и селенат $2TeO_2 \cdot XO_3$, и существуют указания на существование белого гигроскопичного основного сульфата селена(IV) $SeO_2 \cdot SO_3$, или $SeOSO_4$. Большинство этих соединений было получено выпариванием водных растворов оксида или гидрата оксида в соответствующей кислоте. Нет сомнений, что более впечатляющие неводные методы синтеза могут быть разработаны, но вероятные продукты реакций кажутся не очень интересными, поэтому эта область не привлекла пока большого внимания.

16.2.8. Органические соединения [145–149]

Химия селенорганических и теллурорганических соединений — обширная область, которая, несмотря на сходство в целом, отличается от химии сероорганических соединений. Биохимия селенорганических соединений также хорошо изучена (с. 110). Химия полонийорганических соединений почти полностью сводится к экспериментам на уровне следовых концентраций из-за обугливания и разложения соединений под действием интенсивной α-радиоактивности полония (с. 102).

Основные классы селенорганических соединений приведены на схеме внизу, которая показывает центральную роль селенидов R_2Se и диселенидов R_2Se_2 в синтезе соединений этого класса [1]. Подробное обсуждение аналогичных соединений теллура выходит за рамки данного учебника. Другие соединения, такие как цианопроизводные (с. 127) и CSe_2, COSe, COTe и CSTe (с. 107) уже были кратко рассмотрены.

Получены теллурокарбонильные производные $R^1C(=Te)OR^2$ и теллуроамиды, например $PhC(=Te)NMe_2$ (т. пл. 73 °С) [150]; показано, что они похожи на соответствующие селенопроизводные, но более реакционноспособны.

Реакция $[Se_4]^{2+}[AsF_6]_2^-$ с Ph_2Se_2 в жидком SO_2 дает ярко-оранжевое соединение состава $[Se_6Ph_2]^{2+} \cdot [AsF_6]_2^- \cdot SO_2$, в котором цикл Se_6 принимает конформацию «ванна» с «висящими» фенильными группами в 1- и 4-положениях [151]. Наоборот, реакция K_2CO_3 с красным селеном в ацетоне в присутствии $[(Ph_3P)_2N]Cl$ дает красные кристаллы состава $[(Ph_3P)_2N]^+[Se_5C(Se)C(O)Me]^-$; этот анион, принимающий конформацию «кресло», служит первым примером цикла Se_5C, и атом С имеет экзоциклический =Se и присоединенные группы –C(O)Me [152].

В органических производных селена и теллура стехиометрия часто не соответствует структуре, особенно когда присутствуют и другие элементы (такие как галогены). Причина в склонности многих соединений подвергаться ионной диссоциации либо повышать координационное число центрального атома путем димеризации или иных олигомерных взаимодействий. Так, для Me_3SeI характерны пирамидальные ионы $[SeMe_3]^+$, но каждый из них довольно тесно связан с иодид-ионом, что приводит в конечном счете к искаженной псевдо-тригонально-бипирамидальной конфигурации (рис. 16.18,*а*) [125]. Правильный пирамидальный катион может, однако, быть получен при использовании крупно-

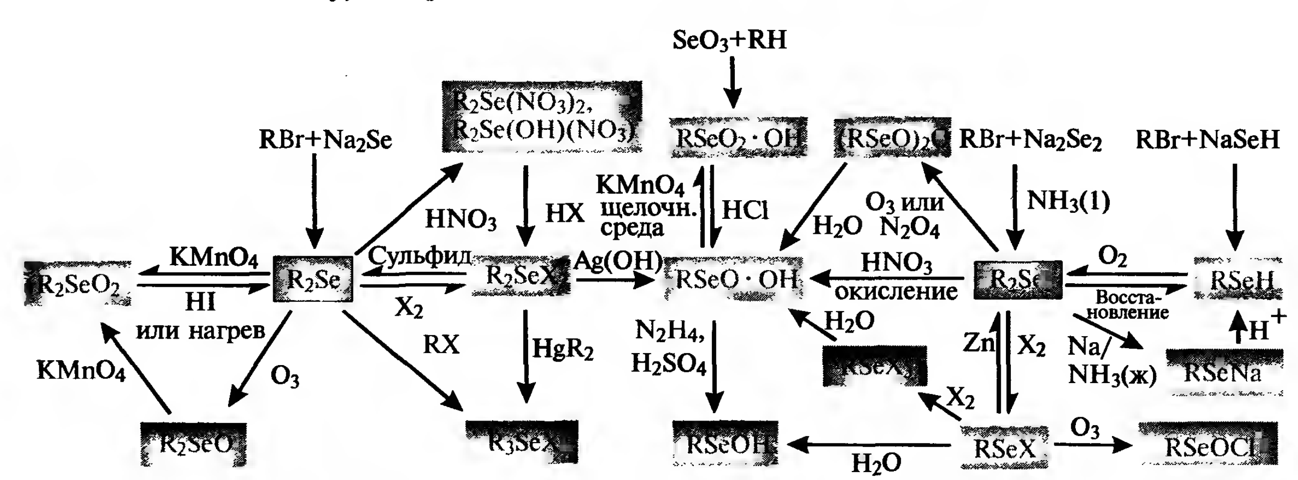


Схема реакций образования селенорганических соединений (X — галоген)

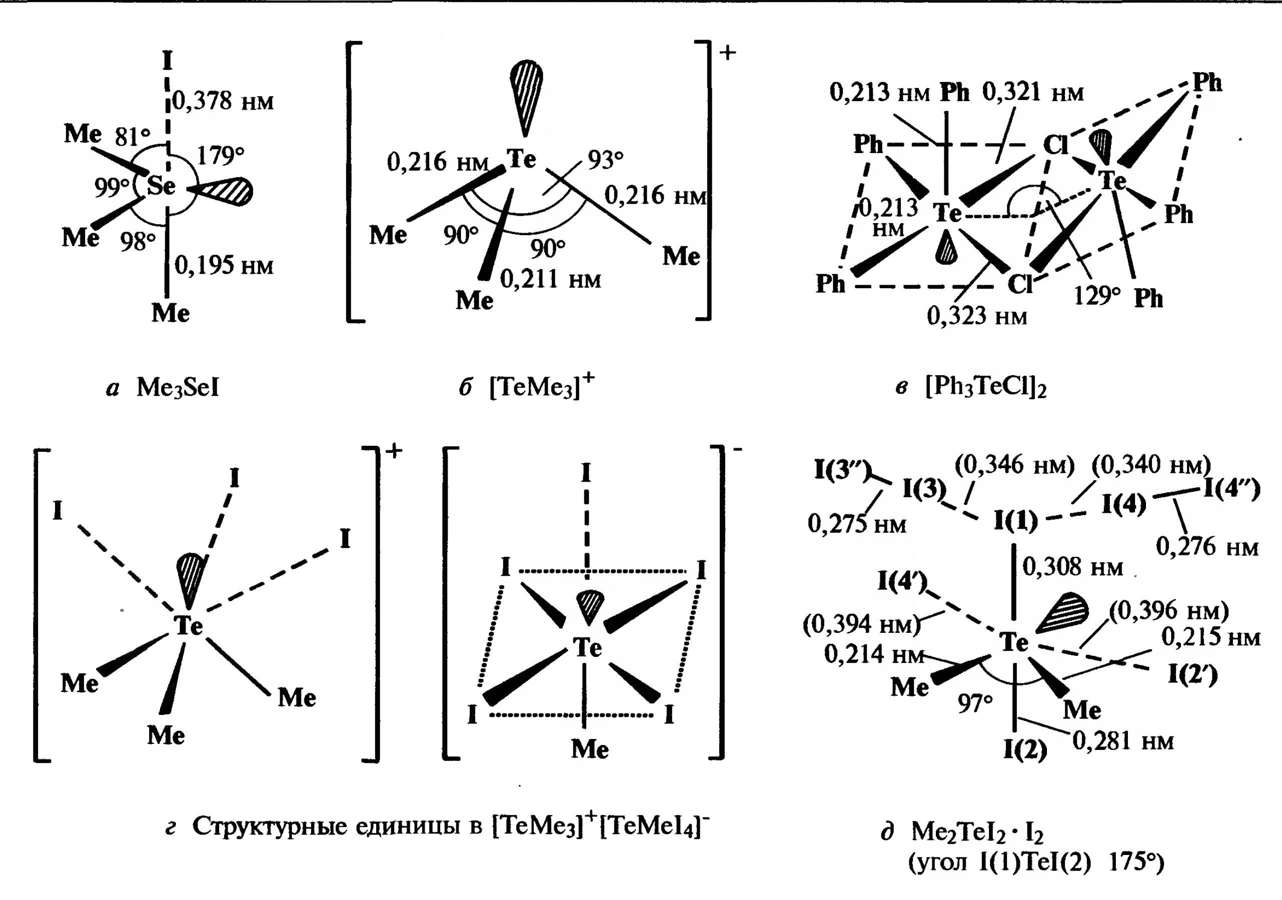
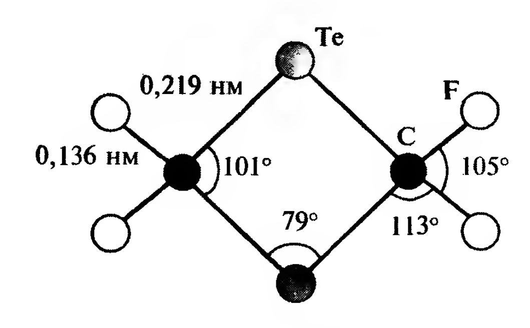


Рис. 16.18. Координационное окружение атомов Se и Te в органических галогенидах

го некоординирующегося противоиона, как в $[TeMe_3]^+[BPh_4]^-$ (рис. 16.18,*б*) [153]. Напротив, Ph_3TeCl представляет собой димер с хлоридными мостиковыми лигандами, атом Te имеет КЧ 5 и окружение в виде квадратной пирамиды (рис. 16.18,*в*) [154]. Существует также возможность изомерии: например, четырехкоординационная мономерная молекула Me_2TeI_2 и ее ионный двойник $[TeMe_3]^+[TeMeI_4]^-$, в котором межионные взаимодействия делают и катион, и анион псевдо-6-координационными (рис. 16.18,*г*) [125]. Дальнейшие усложнения возникают, когда сам галоген способен образовывать полигалогенидные частицы в кристалле. Так, в реакции молекулярного Me_2TeI_2 с иодом легко образуется Me_2TeI_4, однако химическое поведение и спектры продукта не дают повода утверждать, что происходит окисление до Te(VI), а рентгеноструктурный анализ указывает на образование аддукта $Me_2TeI_2 \cdot I_2$, в котором атомы иода, расположенные в аксиальных позициях в псевдо-тригонально-бипирамидальном Me_2TeI_2, слабо связаны с молекулами иода, образуя сетку, показанную на рис. 16.18,*д* [155] (ср. с TlI_3, т. 1, с. 228).

В число гомолигандных теллурорганических соединений, синтезированных в последнее время, входят перфторалкильные производные состава $Te(C_nF_{2n+1})_4$ ($n = 1$–4) [156]. Наименее устойчив из них $Te(CF_3)_4$ — желтая маслянистая жидкость, свето- и термочувствительная. Он реагирует с фторидами с образованием комплексного аниона $[Te(CF_3)_4F]^-$ и с акцепторами фторид-ионов с образованием катиона $[Te(CF_3)_3]^+$. $Te(CF_3)_4$ получают по реакции $Te(CF_3)_2Cl_2$ с $Cd(CF_3)_2$ в MeCN. Высшие члены этого ряда соединений могут быть получены напрямую из $TeCl_4$ и $Cd(CF_3)_2$; это тоже вязкие жидкости желтого цвета. Родственное соединение $TeMe_4$ было впервые получено в 1989 г. в виде желтой пирофорной жидкости обработкой $TeCl_4$ с помощью LiMe в эфире при температуре −78°C [157]; он окисляется под действием XeF_2 до летучего твердого белого соединения состава Me_4TeF_2, которое при взаимодействии с $ZnMe_2$ дает $TeMe_6$ в виде белого твердого вещества [158]. $TeMe_6$, первое пералкилированное производное шестивалентного элемента главной группы, можно нагревать в течение нескольких часов при 140 °C без разложения, т.е. оно значительно более устойчиво, чем $TeMe_4$.

Известны также органические полителлуриды (и полиселениды), например ArTeTeAr (Ar = 2,4,6-$Ph_3C_6H_2$–) [159] и RTeTeTeR (R = $(Me_3Si)_3C$) [160]; здесь очевидна стабилизирующая роль крупных



(19) $F_2C(\mu\text{-}Te)_2CF_2$

концевых групп. Следует также отметить родственный «изоэлектронный» катион $Bu^t_3PTeTeTePBu^{t2+}_3$ [161]; его получают окислением теллурофосфорана $Bu^t_3P{=}Te$ (см. с. 133) с применением солей ферроцения. Родственные соединения — это R_2Se_x ($x=2$–7) и $(RSe)_2S_y$ ($y=1$–15) [162]. Необходимо также упомянуть первый «теллурокетон» $Te{=}CF_2$ [163] — термически неустойчивое фиолетовое соединение, которое легко димеризуется даже при температуре ниже комнатной, образуя темно-красный кристаллический 1,3-дителлуретан (**19**). При совместной конденсации с его аналогом $Se{=}CF_2$ получается соответствующее летучее оранжевое твердое вещество 1-селена-3-теллуретан $F_2\overline{CTeCF_2Se}$.

Литература

1 K.W. Bagnall, Selenium, tellurium, polonium, Chap. 24 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, pp. 935–1008, Pergamon Press, Oxford, 1973.

2 R.A. Zingaro, W.C. Cooper (eds.). *Selenium*, Van Nostrand, Reinhold, New York, 1974, 835 pp.

3 W.C. Cooper (ed.). *Tellurium*, Van Nostrand, Reinhold, New York, 1971, 437 pp.

4 N.B. Mikeev, Polonium, *Chemiker Zeitung*, **102**, 277–286 (1978). См. также K.W. Bagnall, *Radiochim. Acta.*, **32**, 153–161 (1983). Polonium, *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, Suppl. Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1990, 425 pp.

5 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements*, 6th edn. Journal of Chemical Education, Easton, Pa., 1956: pp. 303–337.

6 См. [5], гл. 29, сс. 803–843. См. также E. Farber, *Nobel Prize Winners in Chemistry 1901–1961*, Abelard-Schuman, London, Marie Sklodowska Curie, pp. 45–48. F.C. Wood, Marie Curie, in E. Farber (ed.). *Great Chemists*, pp. 1263–1275. Interscience, New York, 1961.

7 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., 1997, Selenium and Selenium Compounds, Vol. 21. pp. 686–719, Tellurium and tellurium compounds, Vol. 22, pp. 659–679, 1983.

8 R. Steudel, E.-M. Strauss, H.J. Emeléus, A.G. Sharpe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **28**, 135–166 (1984). R. Steudel, M. Papavassiliou, E.-M. Strauss, R. Laitinen, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 99–101 (1986), (и ссылки из этой работы). См. также R. Steudel, M. Papavassiliou, *Polyhedron*, **7**, 581–583 (1988), R. Steudel, M. Pridöhl, H. Hartl, I. Brügam, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1589–1596 (1993).

9 O. Foss, V. Janickis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 834–835 (1977).

10 R.E. Marsh, L. Pauling, J.D. McCullough, *Acta Cryst.*, **6**, 71–75 (1953).

11 A.A. Kudryavtsev, *The Chemistry, Technology of Selenium and Tellurium*, Collet's Publishers, London, 1974, 278 pp.

12 T.W. Smith, S.D. Smith, S.S. Badesha, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7247–7248 (1984).

13 C. Rodger, N. Sheppard, H. C.E. McFarlane, W. McFarlane in R.K. Harris, B.R. Mann (eds.), *NMR and the Periodic Table*, pp. 402–419. Academic Press, London, 1978. H.C.E. McFarlane, W. McFarlane, in J. Mason (ed.) *Multinuclear NMR*, pp. 417–435, Plenum Press, New York, 1987.

14 N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, pp. 452–462, Chapman & Hall, London, 1971. F.J. Berry, Chap. 8 in G.J. Long (ed.) *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1987, pp. 343–390.

15 A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, (eds.), *Standard Potentials in Aqueous Solution*, (IUPAC) Marcel Dekker, New York, 1985, 834 pp.

16 W.A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, H. Bock, A. Veltmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3134–3135 (1986).

17 B.F. Hoskins, C.D. Pannan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 408–409 (1975).

18 D. Dakternieks, R.D. Giacomo, R.W. Gable, B.F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6762–6768 (1988). Более поздние работы рассмотрены в обзоре S. Husebye, S.V. Lindeman, *Main Group Chemistry News*, **3**(4), 8–16 (1996).

19 S.E. Livingstone, *Q. Rev.*, **19**, 386–425 (1965).

20 C.F. Campana, P.Y.-K. Lo, L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **18**, 3060–3064 (1979); см. также pp. 3047, 3054. Смешанный катионный комплекс $[FeW(CO)_8(\mu,\eta^2\text{-}Se_2)]^{2+}$ имеет такую же структуру [21].

21 D.J. Jones, T. Makani, J. Roziere, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1275–1280 (1986).

22 D.H. Farrar, K.R. Grundy, N.C. Payne, W.R. Roper, A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6577–6582 (1979).

23 M.J. Collins, R.J. Gillespie, J.W. Kolis, J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **25**, 2057–2061 (1986).

24 M.G.B. Drew, G.W.A. Fowles, E.M. Page, D.A. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5827–5828 (1979). Темно-зеленый комплекс родия $[Rh_2(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2(\mu\text{-}Se)(\mu\text{-}Se_2)]$ и фиолетово-коричневый осмиевый аналог $[Os_2(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2(\mu\text{-}Se)(\mu\text{-}Se_2)]$ имеют такую же структуру [25].

25 H. Brunner, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter, M.L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 907–908 (1986).

26 M. Di. Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 916–917 (1987).

27 M. Di. Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 374–375 (1986).

28 R. Faggiani, R.J. Gillespie, C. Campana, J.W. Kolis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 485–486 (1987).

29 P. Mathur, I.J. Mavunkal, A.L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 382–384 (1989).

30 R.J. Shamberger, *Biochemistry of Selenium*, Plenum Press, New York, 1983, 334 pp. C. Reilly, *Selenium in Food and Health*, Blackie, London, 1996, 338 pp.

31 R.J. Gillespie, J. Passmore, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **17**, 49–87 (1975). M.J. Taylor, *Metal–Metal Bonded States in Main Group Elements*, Academic Press, London, 1975, 211 pp. J.D. Corbett, *Prog. Inorg. Chem.*, **21**, 121–158 (1976). T.A. O'Donnell, *Chem. Soc. Rev.*, **16**, 1–43 (1987). Связь металл–металл для элементов главных групп.

32 N. Burford, J. Passmore, J. C.P. Sanders, Chap. 2, Preparation, Structure and Energetics of the Homopolyatomic Cations of Groups 16 and 17, in J.F. Liebman, A. Greenburg (eds.), *From Atoms to Polymers: Isoelectronic Analogies*, VCH Publ., Florida, 1989, pp. 53–108. J. Passmore, Chap. 19, Homopolyatomic Selenium Cations and Related Halo-polyselenium Cations, in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 373—407.

33 R.C. Burns, W.-L. Chan, R.J. Gillespie, W.-C. Luk, J.F. Sawyer, D.R. Slim, *Inorg. Chem.*, **19**, 1432–1439 (1980).

34 R.C. Burns, M.J. Collins, R.J. Gillespie, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **25**, 4465–4469 (1986); см. также *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 780–784 (1977).

35 M.J. Collins, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **25**, 2053–2057 (1986).

36 R.C. Burns, R.J. Gillespie, W.-C. Luk, D.R. Slim, *Inorg. Chem.*, **18**, 3086–3094 (1979).

36a J. Beck, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 409–413 (1997) (и ссылки из этой работы).

37 C.R. Lassigne, E.R.C.J. Wells, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 956–957 (1978).

38 G.J. Schrobilgen Burns, P. Granger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 957–960 (1978). P. Boldrini, I.D. Brown, M.J. Collins, R.J. Gillespie, E. Mahrajh, D.R. Slim, J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **24**, 4302–4307 (1985).

39 M.J. Collins, R.J. Gillespie, *Inorg. Chem.*, **23**, 1975–1978 (1984).

40 R. Faggiani, R.J. Gillespie, J.E. Vekris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 902–904 (1988).

41 R.C. Burns, J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2627–2632 (1981).

42 W. Tremel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 126–128 (1992).

43 F. Weller, J. Adel, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **548**, 125–132 (1987).

44 D. Fenske, C. Kraus, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **607**, 109–112 (1992). V. Müller, A. Ahle, G. Frenzen, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1247–1256 (1993). V. Müller, C. Grebe, U. Müller, K. Dehnicke, *Z Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 416–420(1993).

45 J. Cusick, I. Dance, *Polyhedron*, **10**, 2629–2640 (1991).

46 R. Staffel, U. Müller, A. Ahle, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, **46b**, 1287–1292 (1992).

47 W.S. Sheldrick, H.G. Braunbeck, *Z. Naturforsch.*, **44b**, 1397–1401 (1989).

48 S.-P. Huang, S. Dhingra, M.G. Kanatzidis, *Polyhedron*, **9**, 1389–1395 (1990).

49 R.M.H. Banda, J. Cusick, M.L. Scudder, D.C. Craig, I.G. Dance, *Polyhedron*, **8**, 1995–1998 (1989). S. Magull, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **608**, 17–22 (1992).

50 R. M.H. Banda, J. Cusick, M.L. Scudder, D.C. Craig, I.G. Dance, *Polyhedron*, **8**, 1999–2001 (1989). См. также J. Cusick, M.L. Scudder, D.C. Craig, I.G. Dance, *Polyhedron*, **8**, 1139–1141 (1989) (о более сложных по структуре тетраядерных полиселенидах Cu и Ag).

51 W.A. Flomer, S.C.O'Neal, W.T. Pennington, D. Jeter, A.W. Cordes, J.W. Kolis, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1702–1703 (1988).

52 J. Cusick, M.L. Scudder, D.C. Craig, I.G. Dance, *Aust. J. Chem.*, **43**, 209–211 (1990).

53 R. Steudel, M. Papavassiliou, E.-M. Strauss, R. Laitinen, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 99–101 (1986).

54 P.F. Kelly, A. M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 408–409 (1989).

55 E. Niecke, K. Schwichtenhövel, H.G. Schäfer, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 962–963 (1981).

56 P. Böttcher, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 759–772 (1988).

57 P. Böttcher, J. Getzschmann, R. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 476–488 (1993).

58 A. Cisar, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **16**, 632–635 (1977).

59 D. Fenske, G. Baum, H. Wolkers, B. Schreiner, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 489–499 (1993).

60 B. Harbrecht, A. Selmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1861–1866 (1994).

61 B. Schreiner, K. Dehnicke, K. Maczek, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1414–1418 (1993).

62 J. Bernstein, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **24**, 4100–4108 (1985).

63 R.C. Haushalter, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 433–435 (1985).

64 D. Fenske, B. Schreiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 253–260 (1993).

65 R.D. Adams, T.A. Wolfe, B.W. Eichhorn, R.C. Haushalter, *Polyhedron*, **8**, 701–703 (1989).

66 U. Müller, C. Grebe, B. Neumüller, B. Schreiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 500–506 (1993).

67 W.A. Flomer, J.W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3682–3683 (1988).

68 W. Simon, A. Wilk, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1009–1010 (1987).

69 P. Böttcher, R. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **542**, 144–152 (1986).

70 W. Bubenheim, G. Frenzen, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1046–1050 (1994).

71 D.M. Chizhikov, V.P. Shchastlivyi, *Selenium and Selenides*, Collet's, London, 1968, 403 pp.

72 F. Hulliger, *Struct. Bonding (Berlin)*, **4**, 83–229 (1968).

73 W.A. Herrmann, C. Hecht, E. Herdtweck, H.-J. Kneuper, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 132–134 (1987).

74 J.C. Huffman, R.C. Haushalter, *Polyhedron*, **8**, 531–532 (1989).

75 B. Cohen, R.D. Peacock, *Adv. Fluorine Chem.*, **6**, 343–385 (1970).

76 E. Engelbrecht, F. Sladky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **24**, 189–223 (1981). Этот обзор также включает оксофториды селена и теллура и родственные анионы.

77 P.M. Watkins, *J. Chem. Educ.*, **51**, 520–521 (1974).

78 R. Kniep, A. Rabenau, *Topics in Current Chemistry*, **111**, 145–192 (1983).

79 A. Rabenau, H. Rau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **395**, 273–279 (1973).

80 R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **12**, 499–500 (1973). M. Takeda, N.N. Greenwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 631–636 (1976).
81 R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **13**, 403–404 (1973). Более сложные цепочечные и ленточные структуры наблюдаются в тройных соединениях α-AsSeI, β-AsSeI, α-AsTeI, β-AsTeI; все они изоэлектронны с Se_∞ и Te_∞ [R. Kniep, H.D. Reski, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 212–214 (1981)].
82 R. Kniep, H.-J. Beister, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 393–394 (1985).
83 D. Katryniok, R. Kniep, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 645 (1980).
84 M. Lamoureux, J. Milne, *Polyhedron*, **9**, 589–595 (1990).
85 J. Milne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1048–1049 (1991).
86 R. Steudel, B. Plinke, D. Jensen, F. Baumgart, *Polyhedron*, **10**, 1037–1048 (1991).
87 R. Steudel, D. Jensen, F. Baumgart, *Polyhedron*, **9**, 1199–1208 (1990).
88 R. Faggiani, R.J. Gillespie, J.W. Kolis, K.C. Malhotra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 591–592 (1987).
89 J. Passmore, M. Tajik, P.S. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 175–177 (1988).
90 M.M. Carnell, F. Grein, M. Murchie, J. Passmore, C.-M. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 225–227 (1986).
91 T. Klapötke, J. Passmore, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 234–240 (1989).
92 E.E. Aynsley, *J. Chem. Soc.*, 3016–3019 (1953). E.E. Aynsley, R.H. Watson, *J. Chem. Soc.*, 2603–2606 (1955).
93 R. Kniep, L. Korte, R. Kryschi, W. Poll, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **23**, 388–389 (1984).
94 N.N. Greenwood, B.P. Straughan, A.E. Wilson, *J. Chem. Soc.* (A), 2209–2212 (1968).
95 B. Krebs, V. Paulat, *Z. Naturforsch.*, **34b**, 900–905 (1979) (и ссылки из этой работы).
96 B.H. Christian, M.J. Collins, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, *Jnorg. Chem.*, **25**, 777–788 (1986). B. Neumüller, C. Lau, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 1847–1853 (1996).
97 B. Krebs, E. Lührs, R. Willmer, F.-P. Ahlers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **592**, 17–34 (1991). См. также H. Folkerts, K. Dehnicke, J. Magull, H. Goesmann, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1301–1306 (1994).
98 F.-P. Ahlers, E. Lührs, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **594**, 7–22 (1991).
99 B. Borgsen, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **596**, 55-61 (1991) и 2-я часть ссылки [96].
100 B. Krebs, F.-P. Ahlers, E. Lührs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **597**, 115–132 (1991).
101 B. Krebs, E. Lührs, F.-P. Ahlers, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 187–189 (1989).
102 P. Born, R. Kniep, D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **451**, 12–24 (1979).
103 V. Paulat, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **15**, 39–40 (1976).
104 A.R. Mahjoub, D. Leopold, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **618**, 83–88 (1992).
105 K.O. Christe, J.P.C. Sanders, G.J. Schrobilgen, W.W. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 837–840 (1991) (и ссылки из этой работы).
106 A.R. Mahjoub, K. Seppelt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 840–841 (1991).
107 E. A.V. Ebsworth, J.H. Holloway, P.G. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1443–1444 (1991).
108 Экспериментальные результаты и теоретическое обсуждение см. в I.D. Brown, *Can. J. Chem.*, **42**, 2758–2767 (1964); D.S. Urch, *J. Chem. Soc.* 5775–5781 (1964); N.N. Greenwood, B.P. Straughan, *J. Chem. Soc.* (A), 962–964 (1966); T.C. Gibb, R. Greatrex, N.N. Greenwood, A.C. Sarma, *J. Chem. Soc.*, (A) 212–217 (1970). J.D. Donaldson, S.D. Ross, J. Silver, P. Watkiss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980–1983 (1975) (и ссылки из этой работы). Есть, однако, последние рентгенографические доказательства того, что анион в $[Bu^tNH_3]_2^+[TeBr_6]^{2-}$ тригонально искажен (3 длинные связи по 0,276 нм (средн.) и 3 короткие по 0,261 нм), хотя соответствующий ион $TeCl_5^{2-}$ имеет правильную октаэдрическую симметрию O_h: см. [L.-J. Baker, C.E.F. Rickard, M.J. Taylor, *Polyhedron*, **14**, 401–405 (1995)].
109 J.C. Dewan, A.J. Edwards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2433–2435 (1976).
110 H. Oberhammer, K. Seppelt, *Inorg. Chem.*, **18**, 2226–2229 (1979).
111 H. Oberhammer, K. Seppelt, *Inorg. Chem.*, **17**, 1435–1439 (1978).
112 D. Lentz, H. Pritzkow, K. Seppelt, *Inorg. Chem.*, **17**, 1926–1931 (1978).
113 D. Lentz, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **17**, 355–356, 356–361 (1978).
114 C.J. Schack, K.O. Christe, *Inorg. Chem.*, **23**, 2922 (1984).
115 T. Drews, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **606**, 201–207 (1991).
116 K. Moock, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **561**, 132–138 (1988).
117 S.H. Strauss, N.D. Noirot, O.P. Anderson, *Inorg. Chem.*, **24**, 4307–4311 (1985).
118 S.H. Strauss, N.D. Noirot, O.P. Anderson, *Inorg. Chem.*, **25**, 3851–3853 (1986).
119 S.H. Strauss, K.D. Abney, O.P. Anderson, *Inorg. Chem.*, **25**, 2806–2812 (1986).
120 W. Preetz, U. Sellerberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **589**, 158–166 (1988).
121 A.S. Foust, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 414–415 (1979).
122 M.J. Atherton, J.H. Holloway, *Adv. Jnorg. Chem. Radiochem.*, **22**, 171–198 (1979). J. Fenner, A. Rabenau, G. Trageser, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **23**, 329–425 (1980).
123 См. [11], с. 94–97.
124 T. Wisser, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **584**, 105–113(1990).
125 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т. Пер. с англ. Т. 2, с. 470–480. — М.: Мир, 1987; см. также *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1528–1532 (1978) ($Pb_2Te_3O_8$). *Inorg. Chem.*, **19**, 1040–1043, 1044–1048, 1063–1064 (1980) ($SeS_3O_6^{2-}$, $Se_2S_2O_6^{2-}$, $SeS_2O_6^{2-}$).
126 M. Björgvinsson, H.W. Roesky, *Polyhedron*, **10**, 2353–2370 (1991).
127 P.P. Kelly, A. M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *Chem. Soc. Rev.*, **21**, 245–252 (1992). T.M. Klapötke, in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 409–427.
128 H. Folkerts, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1011–1015 (1994).

129 P.P. Kelly, J.D. Woollins, *Polyhedron*, **12**, 1129–1133 (1993).
130 P.F. Kelly, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *Polyhedron*, **9**, 1567–1571 (1990).
131 E.G. Awere, J. Passmore, P.S. White, T.M. Klapötke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1415–1417 (1989).
132 R. Wollert, B. Neumöller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **616**, 191–194 (1992).
133 M. Broschag, T.M. Klapötke, I.C. Tornieporthoetting, P.S. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1390–1391 (1992).
134 A. Haas, J. Kasprowski, K. Angermuind, P. Betz, C. Krüger, Yi-H. Tsay, S. Werner, *Chem. Ber.*, **124**, 1895–1906 (1991).
135 S. Vogler, M. Schäfer, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **606**, 73–78 (1991).
136 C.A. O'Mahoney, I.P. Parkin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *Polyhedron*, **8**, 2215–2217 (1989).
137 P.F. Kelly, I.P. Parkin, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **28**, 1047–1049 (1989).
138 T. Chivers, D.D. Doxsee, J.F. Fait, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1703–1705 (1989).
139 T. Chivers, D.D. Doxsee, R.W. Hilts, A. Meetsma, M. Parvez, J.C. Van de Grampel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1330–1332 (1992).
140 J. Zhao, W.T. Pennington, J.W. Kolis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 265–266 (1992).
141 A. Haas, R. Pohl, *Chimia*, **43**, 261–262 (1989). См. также R. Boese, F. Dworak, A. Haas, M. Pryka, *Chem. Ber.*, **128**, 477–480 (1995).
142 A. Haas, M. Pryka, *Chem. Ber.*, **128**, 11–22 (1995).
143 N. Kuhn, H. Schumann, G. Wolmershäuser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1595–1597 (1985).
144 K. McGregor, G.B. Deacon, R.S. Dickson, G.D. Fallon, R.S. Rowe, B.O. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1293–1294 (1990).
145 K.J. Irgolic, M.V. Kudchadker, The organic chemistry of selenium, Chap. 8 in ref. [2], pp. 408–545. H.E. Ganther, Biochemistry of selenium, Chap. 9 in ref. [2], pp. 546–614. W.C. Cooper, J.R. Glover, The toxicology of selenium and its compounds, Chap. 11 in ref. [2], pp. 654–674.
146 R.A. Zingaro, K. Irgolic, Organic compounds of tellurium, Chap 5 in ref. [3], pp. 184–280. W.C. Cooper. Toxicology of tellurium and its compounds, Chap. 7 in ref. [3], pp. 313–372.
147 P.D. Magnus, Organic selenium and tellurium compounds, in D. Barton, W.D. Ollis (eds.). *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Chap. 12, pp. 491–538, Pergamon Press, Oxford, 1979.
148 Specialist Periodical Reports of the Chemical Society (London), *Organic Compounds of Sulfur, Selenium and Tellurium*, Vols. 1–5 (1970–79).
149 S. Patai, Z. Rappaport (eds.), *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, John Wiley (Interscience), Chichester, Vol. 1, 1986, 939 pp. Vol. 2 (S. Patai, ed.), 1987, 864 pp.
150 K.A. Lerstrup, L. Henriksen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1102–1103 (1979) (и ссылки из этой работы).
151 R. Faggiani R.J. Gillespie, J.W. Kolis *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 592–593 (1987).
152 T. Chivers, M. Parvez, M. Peach, R. Vollmerhaus, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1539–1540 (1992).
153 R.F. Ziolo, J.M. Troup, *Inorg. Chem.*, **18**, 2271–2274 (1979). См. также M.J. Collins, J.A. Ripmeester, J.F. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8583–8590 (1988).
154 R.F. Ziolo, M. Extine, *Inorg. Chem.*, **19**, 2964–2967 (1980).
155 H. Pritzkow, *Inorg. Chem.*, **18**, 311–313 (1979).
156 D. Naumann, H. Butler, J. Fischer, J. Hanke, J. Mogias, B. Wilkes, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **608**, 69–72 (1992).
157 R.W. Gedridge, D.C. Harris, K.T. Higa, R.A. Nissan, *Organometallics*, **8**, 2817–2820 (1989).
158 L. Ahmed, J.A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7411–7413(1990).
159 E.S. Lang, C. Maichle-Mässmer, J. Strahle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1678–1685 (1994).
160 F. Sladky, B. Bildstein, C. Rieker, A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1800–1801 (1985).
161 N. Kuhn, H. Schumann, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1257-1258 (1987).
162 M. Pridöhl, R. Steudel, *Polyhedron*, **12**, 2577–2585 (1993).
163 R. Boese, A. Haas, C. Limbberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1378–1379 (1991), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2547–2556 (1993).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

17 Галогены: фтор, хлор, бром, иод и астат

17.1. Элементы

17.1.1. Введение

Соединения галогенов известны с древнейших времен, и эти элементы сыграли выдающуюся роль в развитии как экспериментальной, так и теоретической химии в последние два столетия [1]. Некоторые фрагменты этой истории приведены в табл. 17.1. Название «галоген» было введено И. Швейгером в 1811 г., чтобы описать свойства хлора: в то время это был единственный элемент, который непосредственно соединялся с металлом, давая соль (от греч. αλς — морская соль и γεν — рождать). Название «галогены» впоследствии было распространено на все пять элементов 17-й группы периодической системы.

Фтор

Элемент получил название *fluorine* (лат. *Fluor* — текучий) от старинного применения плавикового шпата (*fluorspar*, CaF_2) в качестве флюса в металлургии. Это имя элементу присвоил сэр Гемфри Дэви по предложению А. Ампера в 1812 г.[1)]. Разъедающее действие плавиковой (фтороводородной) кислоты и удивительное свойство плавикового шпата светиться в темноте при нагревании (флуоресценция) были открыты в XVII в. Однако все попытки получить простое вещество («элементарный» фтор) химическими способами либо электролизом были безуспешными в силу исключительной реакционной способности свободного фтора. В конце концов 26 июня 1886 г. удача пришла к А. Муассану: он проводил электролиз холодного раствора KHF_2 в безводном жидком HF, используя платино-иридиевые электроды, впаянные в платиновую U-образную трубку, запечатанную пробками из флюорита. Кристаллический кремний, помещенный в выделяющийся газ, сгорал. Муассан доложил о своих результатах в Академии наук двумя днями позже в таких осторожных выражениях: «Можно делать различные предположения относительно природы выделяемого газа, самое простое — то, что *мы обнаружили присутствие фтора*, но, конечно, это может быть перфторид водорода или даже смесь фтороводорода и озона». За это открытие, которое ускользнуло от самых искусных химиков-экспериментаторов XIX в., включая Г. Дэви (1813–1814 гг.), Г. Айме (1833 г.), М. Фарадея (1834 г.), К. и Т. Ноксов (1836 г.), П. Луи (1846 г.), Э. Фреми (1854 г.), Г. Каммерера (1862 г.) и Г. Гора (1870 г.), и за изобретение электрической печи Муассану была присуждена Нобелевская премия по химии в 1906 г.

Технология фтора и применение его соединений бурно развивались в течение всего XX столетия [2, 3]. Некоторые ключевые моменты этого развития вошли в табл. 17.2; более подробно они рассматриваются в следующих разделах. Важным событием было создание инертных фторированных масел, смазок и полимеров; газообразные фреоны, такие как CCl_2F_2 (1928 г.), приобрели особое значение в холодильной технике, другие фторпроизводные применяются как пропелленты для находящихся под повышенным давлением взвесей и аэрозолей; в 1938 г. был получен неприлипающий пластик политетрафторэтилен (тефлон, фторо-

---

1) Русское название элемента «фтор» происходит от греч. φθορος — разрушающий и связано с разрушающим действием фтора на стекло. — *Прим. перев.*

Таблица 17.1. История галогенов и их соединений (до 1900 г.)

~3000 лет до н.э.	Археологические свидетельства использования каменной соли.
~400 г. до н.э.	Письменные сведения о соли (приписываемые Геродоту).
~200 г. до н.э.	Использование соли в качестве части жалования за службу.
~21 г. н.э.	Страбон в своей «Географии» описал красильни для получения пурпура (античный пурпур, диброминдиго).
~100	Применение соли для очистки благородных металлов.
~900	Арабский алхимик Абу-ар-Рази приготовил разбавленную хлороводородную (соляную) кислоту.
~1200	Установлено, что «царская водка» (смесь HCl и HNO_3) химически растворяет золото; вероятно, также получался хлор.
1529	Георгиус Агрикола описал применение плавикового шпата в качестве флюса.
~1630	Бельгийский физик Я. ван Гельмонт установил, что хлор — газообразное вещество (см. также Шееле, 1774 г.).
1648	И. Глаубер получил концентрированную HCl прокаливанием гидратированного $ZnCl_2$ с песком.
1670	Г. Швангард (Нюрнберг) обнаружил, что обработка CaF_2 сильной кислотой дает пары кислоты (HF), которые вытравливают поверхность стекла (что может быть использовано в декоративных целях).
1678	И. Эльсгольц описал испускание голубовато-белого света при нагревании флюорита. То же явление описал Ю. Валериус (1750 г.). Термин «флуоресценция» введен в 1852 г. Дж. Стоксом.
1768	А. Маргграф предпринял первое химическое исследование флюорита.
1771	К. Шееле получил неочищенную плавиковую (фтороводородную) кислоту.
1772	Дж. Пристли получил и собрал над ртутью газообразный HCl.
1774	К. Шееле получил и исследовал газообразный хлор (по реакции MnO_2 с HCl), но он полагал, что это не простое вещество, а химическое соединение.
1785	К. Бертолле ввел химическое отбеливание (жавелевая вода, водный раствор KOH, в который пропускали хлор).
1787	Н. Леблан разработал технологию получения $NaOH$ из $NaCl$ (начало химической промышленности).
1798	С. Теннант запатентовал белильный порошок (гашеная известь, обработанная хлором), затем Т. Генри (1788 г.) приготовил белильную жидкость (раствор извести в воде, обработанный хлором).
1801	У. Круйкшенк рекомендовал использовать Cl_2 для дезинфекции (широко использовался в больницах, начиная с 1823 г., особенно эффективно было применение во время эпидемии холеры в Европе в 1831 г. и вспышки родильной горячки в 1845 г. в Вене).
1802	Д. Моричини обнаружил фториды в ископаемых слоновой кости и зубах (вскоре открытие подтвердил Й. Берцелиус, который тоже нашел фториды в костях).
1810	15 ноября Г. Дэви обнародовал в Королевском обществе доказательства, что хлор является химическим элементом, а в 1811 г. предложил для этого элемента название «хлор».
1811	Б. Куртуа выделил сублимацией иод, полученный по реакции серной кислоты с золой морских водорослей.
1811	Термин «галоген» введен И. Швейгером для описания уникального в то время свойства хлора непосредственно соединяться с металлами, образуя соль.
1812	А. Ампер в письме к Г. Дэви от 12 августа предложил название *le fluore* (fluorine) по аналогии с *le chlore* (chlorine, хлор) для предполагаемого нового элемента, содержащегося в CaF_2 и HF. Дэви принял и провел в жизнь это предложение в 1813 г.
1814	Синее окрашивание крахмала в присутствии иода описано Ж. Колином и А. Готье де-Клобри; в том же году Ф. Штромейер разработал аналитическую методику определения иода, позволяющую обнаруживать иод при его содержании $(2–3) \cdot 10^{-4}\%$.
1814	Ж. Гей-Люссак получил первое межгалогенное соединение ICl.
1819	Ж. Куанде (Швейцария) ввел иодид калия как лекарство от эндемического зоба. Эффективность экстрактов из бурых водорослей была известна в Европе и в Китае, начиная с XVI в.
1823	М. Фарадей установил, что «твердый хлор» — это гидрат хлора (по современным представлениям — $Cl_2 \cdot 10H_2O$). 5 марта Фарадей получил жидкий хлор нагреванием гидрата хлора в запаянной трубке.
1825	А. дель Рио (Мексика) и Н. Воклен (Париж) нашли и идентифицировали первый иодсодержащий минерал AgI.
1826	А. Балар (в возрасте 23-х лет) получил бром.
1835	Л. Дагерр изобрел фотографический процесс (серебряная пластинка приобретала чувствительность при выдерживании в парах иода).
~1840	Введение в фотографический процесс светочувствительного $AgBr$.
1840	Иод в виде иодата найден в чилийской селитре А. Хейесом.
1841	В Мексике П. Бертье обнаружил первый бромсодержащий минерал бромаргирит $AgBr$ (позднее этот минерал был найден также в Чили и во Франции).
1851	К. Уатт (Лондон) изобрел ячейку с диафрагмой для электролитического получения Cl_2, но из-за недостатка электрических генераторов эксплуатация таких ячеек была отложена вплоть до 1886–1890 гг. (Маттес и Вебер, Дуйсбург).
1857	Лякок ввел бромидную терапию для лечения эпилепсии (седативное и антиконвульсивное средство).

Окончание табл. 17.1

1858	Открытие Стассфуртских месторождений соли дало возможность получать бром (для фотографии и медицины) как побочный продукт получения поташа.
1863	«Содовый указ» (Великобритания) запрещает загрязнение атмосферы и заставляет осуществлять конденсацию HCl — побочного продукта процесса Леблана.
1886	А. Муассан выделил F_2 электролизом смеси KHF_2 и HF (26 июня) после 70 лет безуспешных попыток других химиков осуществить этот процесс (Нобелевская премия 1906 г.; Муассан умер через два месяца после ее присуждения).
1892–1895	Г. Кастнер (США, Великобритания) и К. Кельнер (Вена) независимо друг от друга разработали промышленный способ получения хлора и щелочи электролизом с применением ртутного катода.

Таблица 17.2. Галогены в XX веке

~1900	Первый завод неорганических фторидов для нужд алюминиевой промышленности.
1902	Дж. Даунс (из «Дюпон де Немур», Делавар) запатентовал первую электролизную ячейку с расплавленной солью для получения Cl_2 и металлического натрия.
1908	П. Зоммерфельд установил, что HCl присутствует в желудочном соке животных.
1909	П. Фридландер показал, что античный пурпур (г. Тир), извлекаемый из моллюсков *Murex brandaris*, — это 6,6′-диброминдиго (ранее синтезирован Ф. Саксом в 1904 г.).
1920	А. Дейминс обнаружил бром в крови и внутренних органах человека, животных, птиц.
1928	Т. Мидли, А. Хенне и Р. МакНари синтезировали фреон (CCl_2F_2) — негорючий и нетоксичный газ для холодильников и морозильных камер.
1928	О. Руфф и сотр. получили ClF по реакции фтора с хлором при 250 °С.
1930	О. Руфф и Р. Кейм получили IF_7 (IF_5 уже был получен в 1871 г. Г. Гором).
1930	Г. Дин с сотр. установили существование связи между возникновением зубного кариеса и присутствием фторид-иона в питьевой воде и определили количественные параметры этого явления.
1931	Первая крупная партия безводного HF (США).
1938	Р. Планкет получил тефлон (политетрафторэтилен).
1940	Д. Корсон, К. Макензи и Э. Сегре получили астат из ^{209}Bi по ядерной реакции $^{209}Bi(\alpha,2n)At$.
1940–1941	Началось промышленное производство газообразного фтора для получения UF_6 (США, Великобритания) и ClF_3 (Германия).
1950	Впервые наблюдались химические сдвиги для ^{19}F и сигналы ЯМР для ^{35}Cl и ^{37}Cl.
1962	У. Майа синтезировал ClF_5 (последний из фторидов галогенов, который оставалось получить).
1965	Дж. Росс и М. Франт разработали первый нестеклянный мембранный электрод на основе кристаллического LaF_3 (для ионоселективного определения F^-).
1965	Рентгенографически установлено, что перхлорат-ион — монодентатный лиганд (по отношению к Со), что согласуется с более ранними спектроскопическими и кондуктометрическими исследованиями его координации (1961 г.).
1968	Э. Эпплмен впервые получил перброматы.
1967	Первый пример соединения с бидентатным мостиковым лигандом $\mu(\eta^1,\eta^1)$-ClO_4^- (по отношению к Ag^+); хелатные свойства η^2-ClO_4^- обнаружены в 1974 г.
1971	Впервые в заметном количестве получено соединение HOF (с. 201).
1986	Первый химический синтез газообразного F_2 (с. 169).

пласт). Примерно с 1900 г. стало расти потребление неорганических фторидов, особенно для алюминиевой промышленности (т. 1, с. 211), а с 1940 г. началось использование UF_6 в газо-диффузионных процессах разделения изотопов урана для ядерных реакторов. Высокая окислительная способность F_2 и многих соединений фтора с азотом и кислородом привлекла внимание конструкторов ракет; постоянно расширяется область применения безводного HF (с. 159).

Агрессивная природа газообразного HF и его растворов была известна еще Швангарду из Нюрнберга, который занимался декоративным травлением стекла. Фтороводородная кислота вызывает чрезвычайно болезненные ожоги кожи, поэтому со всеми соединениями, которые гидролизуются с образованием HF, следует обращаться с большой осторожностью [4]. Максимальная допустимая концентрация газообразного HF (при длительном воздействии) составляет $(2–3) \cdot 10^{-4}\%$ (ср. с $10^{-3}\%$ для HCN). Свободный фтор еще более токсичен: максимальная допустимая концентрация при ежедневном 8-часовом воздействии равна $0,1 \cdot 10^{-4}\%$. В начале 1930-х гг. в классических работах Дина с сотр. появились сведения о том, что небольшая примесь фторид-ионов в питьевой воде — хорошее средство для профилактики кариеса зубов. При содержании фторид-ионов $\leq 1 \cdot 10^{-4}\%$ никаких

вредных побочных эффектов не обнаружено даже после многолетнего использования такой воды, поэтому фторирование питьевой воды рекомендовано, и в некоторых странах такая обработка применяется уже много лет (с. 159). Однако при содержании фторид-ионов $(2–3)\cdot10^{-4}\%$ на зубах могут появиться коричневые крапинки, а при $5\cdot10^{-3}\%$ были отмечены даже опасные токсические проявления. При попадании в организм 150 мг фторида натрия могут возникнуть тошнота, рвота, диарея и острые боли в животе, но все эти симптомы отравления проходят при быстром внутривенном и внутримышечном введении ионов кальция. В последние десятилетия фторирование питьевой воды стало вызывать споры и даже протесты, однако здесь важно отделять биологические и токсикологические аспекты вопроса от моральных и философских, к которым относится право людей на потребление необработанной воды (если они этого пожелают) [5–7].

Хлор

Хлор — первый галоген, который удалось выделить в индивидуальном состоянии, а поваренная соль (хлорид натрия NaCl) известна с древнейших времен (см. табл. 17.1). Важная роль соли в питании человека была известна еще в античные времена; в Библии также имеются многочисленные упоминания о большом значении этого вещества. Например, в Древнем Риме солью выдавали часть жалования старшим военачальникам и офицерам. Действительно, соль необходима и для млекопитающих (т. 1, с. 74). Известно, что алхимики еще в XIII в. использовали «царскую водку» (смесь HCl и HNO_3) для растворения золота. Концентрированную соляную кислоту получил в 1648 г. И. Глаубер путем прокаливания в реторте гидратированного $ZnCl_2$ с песком. Газообразный безводный хлороводород впервые собрал Дж. Пристли в 1772 г. (над жидкой ртутью). Вскоре после этого открытия в 1774 г. К. Шееле выделил газообразный хлор окислением HCl в момент выделения с помощью MnO_2 по реакции:

$$4NaCl + 2H_2SO_4 + MnO_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} 2Na_2SO_4 + MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

Однако Шееле полагал, что он получил не простое вещество, а соединение («дефлогистированную морскую кислоту»). Это ошибочное мнение поддержал К. Бертолле, который в 1785 г. установил, что при действии хлора на воду выделяется кислород:

$$Cl_2(г) + H_2O \longrightarrow 2HCl(aq) + {}^1/_2O_2(г)$$

Отсюда Бертолле сделал вывод, что хлор — продукт реакции HCl с кислородом и назвал хлор оксимуриевой кислотой[1].

Двадцатилетний период 1790–1810 гг. был отмечен двумя важными достижениями в развитии теоретических представлений в химии: Лавуазье опроверг флогистонную теорию горения, а Дэви опроверг утверждение Лавуазье, что все кислоты содержат кислород. Только после этих открытий стало ясно, что хлор — простое вещество, и был наконец установлен истинный состав хлороводородной кислоты. Однако потребовалось еще некоторое время, чтобы установить (Дальтон, Авогадро, Канниццаро), что газообразный хлор состоит из двухатомных молекул Cl_2, а не из одиночных атомов Cl. Название элемента, предложенное Дэви в 1811 г., связано с цветом газообразного хлора (греч. χλωρος — желто-зеленый или светло-зеленый; ср. хлорофилл).

Отбеливающие свойства хлора были открыты Шееле и описаны в его ранней работе (1774 г.); применение этим свойствам хлора в технике нашел Бертолле (1785 г.). Хлорное отбеливание успешно заменило прежние способы длительного, трудоемкого и зависящего от погоды отбеливания на солнечном свету, и на это изобретение были выданы многочисленные патенты. Использование хлора как отбеливателя остается одной из главных областей его промышленного применения (отбеливающие порошки, газообразный хлор, гипохло-

---

[1] *Муриевая* кислота и *морская* кислота — термины-синонимы для вещества, которое сейчас мы называем соляной (хлороводородной) кислотой; они возникли в связи с присутствием хлорида натрия в рассоле (лат. *muria*) или морской воде (лат. *mare*). Оба названия были сильно раскритикованы Г. Дэви в статье под названием «Некоторые соображения по номенклатуре оксимуриевых соединений», опубликованной в *Phil. Trans. R. Soc.* за 1811 г.: «Следуя общепринятым принципам номенклатуры, нельзя называть оксимуриевой кислотой вещество, о котором не известно, содержит ли оно кислород, и которое не может содержать муриевую кислоту; напротив, совершенно необходимо продолжить дискуссию, чтобы достичь правильного понимания природы этого вещества. Если первооткрыватель данного вещества (т.е. Шееле) обозначит его неким простым именем, следует, вероятно, так и назвать его; однако термин «дефлогистированная морская кислота» с трудом может быть принят при настоящем состоянии науки. После консультаций с некоторыми наиболее известными в стране химиками предлагается название *хлор* — по самому очевидному и характерному свойству — цвету вещества».

ритные растворы, диоксид хлора, хлорамины и т.п.) [8]. Вторая широко известная область применения хлора — дезинфекция и уничтожение микробов; применение хлора для этих целей началось примерно в то же время (1801 г.); хлорирование водопроводной воды распространено почти повсеместно в развитых странах. Как и в случае фтора, при повышении концентрации хлора проявляется его токсичность: запах хлора обнаруживается при содержании в воздухе $3 \cdot 10^{-4}\%$, при $1{,}5 \cdot 10^{-3}\%$ хлор вызывает раздражение гортани, при $3 \cdot 10^{-3}\%$ — кашель, а при 0,01% — быструю смерть. Следует избегать длительного вдыхания хлора при его концентрации в воздухе свыше $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Хлорид натрия — самое распространенное соединение хлора; он встречается в отложениях, образующихся при испарении природных вод, в соленых озерах, морях и океанах (с. 146). Это вещество играет ведущую роль как сырье химической промышленности с конца XVIII в. (т. 1, с. 77). Процесс получения NaOH из NaCl по Леблану, который в настоящее время уже не применяется, положил начало химическому производству, а NaCl остается практически единственным источником хлора и хлороводородной (соляной) кислоты в современном промышленном производстве хлорсодержащих продуктов [8]. К ним относятся не только сами Cl_2 и HCl, но и хлорпроизводные метана и этана, винилхлорид, хлорид алюминия (катализатор), хлориды Mg, Ti, Zr, Hf и т. п. для получения металлов. Описание этих процессов можно найти либо в других главах, либо в следующих разделах этой главы. В общей сложности производятся и потребляются в разных количествах около 15 000 различных соединений хлора. В настоящее время известно, что некоторые полихлорированные углеводороды опасны для окружающей среды и здоровья человека, однако не все соединения этого ряда представляют угрозу: лучше установить отдельные ограничения, чем полностью запрещать применение всех хлорорганических соединений [9]. Роль фторхлорпроизводных углеводородов в разрушении озонового слоя стратосферы над полярными областями уже обсуждалась (т. 1, с. 567).

Бром

Как было установлено в 1909 г. П. Фридландером, пурпурный пигмент, упоминаемый в Библии [10] и известный в Древнем Риме как пурпур из Тира (финикийский портовый город, ныне территория Ливана), представляет собой 6,6′-диброминдиго. Эта драгоценная краска извлекалась в прежние времена из маленьких пурпурных моллюсков *Murex brandaris*; для получения 1,5 г краски нужно не менее 12 000 этих моллюсков.

Свободный бром был получен в 1826 г. А. Баларом из маточного раствора, остающегося после кристаллизации хлорида и сульфата натрия из воды соленых источников Монпелье. Эта жидкость богата бромидом магния $MgBr_2$; 23-летний Балар заметил, что при добавлении хлорной воды она окрашивается в ярко-желтый цвет. Экстракция эфиром и KOH с последующей обработкой MnO_2 в сернокислотной среде ведет к получению «элементарного» брома в виде жидкости красного цвета. В исследовании химии брома и доказательстве его элементарной природы был достигнут удивительно быстрый прогресс, что обусловлено его сходством с хлором и иодом (который был открыт на 15 лет раньше). Фактически Ю. фон Либих упустил открытие этого элемента, когда несколькими годами ранее принял его за монохлорид иода. Балар предложил назвать новый элемент *муридом*, но этот термин не был принят Академией наук Франции, и элемент получил имя *бром* (греч. βρωμος — зловоние) за его неприятный резкий запах. Забавно, что название «fluorine» (текучий) уже было закреплено за элементом, который присутствует в CaF_2 и HF (с. 140), в то время как бром — единственный неметалл, жидкий при комнатной температуре, несомненно, в большей степени заслуживал это имя.

Первый бромсодержащий минерал (бромаргирит AgBr) был найден в Мексике в 1841 г., а промышленное производство бромидов последовало за открытием гигантских Стассфуртских запасов поташа в 1858 г. Главными потребителями брома в то время были фотография и медицина. Бромид серебра AgBr стал применяться как светочувствительный материал в фотографии около 1840 г., а использование KBr к качестве седативного (успокоительного) и противосудорожного средства при лечении эпилепсии началось в 1857 г. Другие важные области применения бромсодержащих соединений — это антипирены (противопожарные средства, предотвращающие возгорание) и межфазные катализаторы. Из последующих разделов данной главы станет ясно, какие бромсодержащие продукты и химикаты и в каких масштабах производятся в настоящее время [11].

Иод

Фиолетово-черные с металлическим блеском кристаллы иода, полученные возгонкой, первым наблюдал химик-технолог Б. Куртуа в 1811 г., а на-

звание элемента, которое предложил Ж. Гей-Люссак в 1813 г., отражает это наиболее характерное свойство (греч. *iodes* — фиолетовый). Куртуа получил иод при обработке концентрированной серной кислотой золы морских водорослей (которые прокаливались для извлечения селитры и поташа). Экстракты бурых водорослей (фукусовых, *Fucus* и ламинарии, *Laminaria*) давно были известны как эффективное средство лечения зоба; в 1819 г. Ж. Куанде и др. ввели в практику чистый иодид калия KI [12]. В настоящее время известно, что щитовидная железа вырабатывает гормон роста тироксин — иодированную аминокислоту *п*-$(OH)C_6H_2(I)_2$–O–$C_6H_2(I)_2$–$CH_2CH(NH_2)COOH$.

Если необходимое количество иода отсутствует, щитовидная железа увеличивается; этого можно избежать, добавляя 0,01% NaI в столовую соль (иодированная соль). Настойка иода — распространенный антисептик.

Первый иодсодержащий минерал (AgI) был открыт в Мексике в 1825 г., но обнаружение иодата как примеси в чилийской селитре в 1840 г. оказалось более важным для производства. Чилийские месторождения нитратов обеспечивали большую часть мирового потребления иода, уступив первенство в конце 1960-х гг. производству иода из природных рассолов (Япония) (с. 146, 149).

Помимо фотографии и медицины, иод и его соединения широко используются в объемном химическом анализе (иодометрия, с. 208). Иодорганические соединенияt также играют заметную роль в синтетической органической химии; они были первыми соединениями, использованными в алкилировании аминов А. Гофманом (1850 г.), синтезе эфиров Э. Уильямсоном (1851 г.), в реакциях соединения А. Вюрцем (1855 г.) и в составе реактивов В. Гриньяра (1900 г.).

Астат

Исходя из его положения в периодической системе, все изотопы элемента номер 85 должны быть радиоактивными. Все изотопы, которые получаются в естественных радиоактивных рядах, имеют период полураспада менее 1 мин и поэтому в природе содержатся в пренебрежимо малых количествах (с. 146). Астат (греч. αστατ-ος — неустойчивый) впервые получен и охарактеризован Д. Корсоном, К. Макензи и Э. Сегре в 1940 г. Они синтезировали изотоп ^{211}At ($\tau_{1/2} = 7{,}21$ ч) бомбардировкой α-частицами мишени из ^{209}Bi в большом циклотроне:

$$^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{211}_{85}At + 2^{1}_{0}n$$

В общей сложности разными способами было получено 27 изотопов от ^{194}At до ^{220}At, однако все они короткоживущие. Помимо ^{211}At только четыре изотопа имеют период полураспада больше 1 часа: это ^{207}At ($\tau_{1/2} = 1{,}80$ ч), ^{208}At ($\tau_{1/2} = 1{,}63$ ч), ^{209}At ($\tau_{1/2} = 5{,}41$ ч) и ^{210}At ($\tau_{1/2} = 8{,}1$ ч). Это означает, что заметные количества астата или его соединений не могут быть выделены и ничего не известно о физических свойствах этого элемента. Например, относительно наиболее устойчивый изотоп ^{210}At имеет удельную активность, отвечающую 2 кюри на 1 мкг, т.е. $7 \cdot 10^{10}$ актов распада в 1 с на 1 мкг вещества. Самые большие изученные препараты астата содержали его в количестве около 0,05 мкг, так что все наши знания в области химии этого элемента получены путем исключительно изящных экспериментов со следовыми количествами веществ, обычно при концентрации порядка 10^{-11}–10^{-15} моль·л$^{-1}$. Наиболее концентрированные водные растворы астата или его соединений, которые когда-либо были изучены, содержали примерно 10^{-8} моль·л$^{-1}$ вещества.

17.1.2. Распространенность и нахождение в природе

Из-за своей реакционной способности галогены не встречаются в природе в свободном состоянии, но они широко и повсеместно распространены в виде ионов X^-. Иод также существует в природе в виде иодатов (см. ниже). Помимо огромных запасов минералов-галогенидов, особенно NaCl и KCl, большое количество хлоридов и бромидов растворено в океанской воде и природных рассолах.

Фтор — тринадцатый элемент по распространенности в земной коре, его содержание составляет 0,0544% (для сравнения: двенадцатый, Mn — 0,106%; четырнадцатый, Ba — 0,039%; пятнадцатый, Sr — 0,0384%). Три наиболее важных минерала — флюорит CaF_2, криолит Na_3AlF_6 и фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$. Однако только флюорит широко используется для извлечения фтора и получения его соединений (с. 158). Криолит — редкий минерал, единственное месторождение, имеющее промышленное значение, находится в Гренландии, и большую часть Na_3AlF_6, необходимого мощной алюминиевой промышленности (т. 1, с. 210), теперь синтезируют искусственно. Самое большое количество фтора в земной коре существует в форме фторапатита, но содержание фтора в нем составляет только 3,5% по массе, и минерал используется почти исключительно для извлечения

фосфатов. Несмотря на это около 7% производимых в США соединений фтора для бытовых нужд получают из гексафторосиликата водорода — побочного продукта многотоннажной фосфатной промышленности (т. 1, с. 446, 485). Небольшое количество фтора присутствует в редких минералах, таких как топаз $Al_2SiO_4(OH,F)_2$, селлаит MgF_2, виллиомит NaF и бастнезит $(Ce,La)(CO_3)F$ (см. с. 547). Нерастворимость щелочноземельных и других фторидов обусловливает их присутствие в океанской воде и в природных рассолах в концентрациях, неприемлемых для извлечения в производственных целях (содержание фтора в океанской воде составляет примерно $1{,}2\cdot10^{-4}\%$).

Хлор — двадцатый элемент по распространенности в земной коре, его содержание составляет 0,0126% (девятнадцатый, V — 0,0136%, двадцать первый, Cr — 0,0122%). Мощные пласты NaCl, образованные при испарении древних морей, уже были описаны ранее (т. 1, с. 75, 77). Однако значительно больше его запасы в морской воде, где более половины средней общей солености (3,4 мас.%) приходится на хлорид-ионы (1,9 мас.%). Меньшие количества, хотя и при бóльших концентрациях, имеются в некоторых внутренних морях, таких как Большое Соленое озеро в штате Юта (23% NaCl) и Мертвое море в Израиле (8,0% NaCl, 13,0% $MgCl_2$, 3,5% $CaCl_2$) и в подземных минеральных водах.

Бром значительно менее распространен в земной коре, чем фтор или хлор; при содержании $2{,}5\cdot10^{-4}\%$ он занимает сорок шестое место по распространенности, чем похож на Hf ($2{,}8\cdot10^{-4}\%$), Cs ($2{,}6\cdot10^{-4}\%$), U ($2{,}3\cdot10^{-4}\%$), Eu ($2{,}1\cdot10^{-4}\%$) и Sn ($2{,}1\cdot10^{-4}\%$). Как и в случае хлора, самый большой природный источник брома — океан, где его содержится около $6{,}5\cdot10^{-3}\%$, или 65 мг·л$^{-1}$. Массовое соотношение Cl : Br в океане составляет примерно 300 : 1, что соответствует атомному соотношению ~660 : 1. Соленые озера и подземные минеральные воды тоже содержат бром, и по сравнению с океанской водой они обычно обогащены бромом: атомное соотношение Cl : Br составляет от 200 : 1 до 700 : 1. Обычная концентрация бромид-иона в таких водах следующая: Мертвое море — 0,4% (4 г·л$^{-1}$), Сакское озеро (Крым) — 0,28% и озеро Серлс (Калифорния) — 0,085%.

Иод существенно менее распространен в природе (и в земной коре, и в гидросфере), чем более легкие галогены. Его содержание в земной коре $4{,}6\cdot10^{-5}\%$ отвечает шестидесятому месту по распространенности в ряду химических элементов (для сравнения: Tl — $7\cdot10^{-5}\%$, Tm — $5\cdot10^{-5}\%$, In — $2{,}4\cdot10^{-5}\%$, Sb — $2\cdot10^{-5}\%$). Он встречается (но очень редко) в иодидных минералах, а в промышленности обычно используются природные иодаты, такие как лаутарит $Ca(IO_3)_2$ и дитцеит $7Ca(IO_3)_2\cdot8CaCrO_4$. Так, пласты нитрата калия в Чили содержат иод в виде иодата (от 0,02 до 1% по массе). Зола водорослей, которая была главным источником иода в течение всего XIX в., была вытеснена этим минеральным сырьем, но недавно оно само уступило место природным рассолам, из которых теперь получают иод. В 1920-х гг. было обнаружено, что природные рассолы, сопутствующие нефтяным буровым скважинам в Луизиане и Калифорнии, содержат $(3\text{–}4)\cdot10^{-3}\%$ иода, а независимые от нефтедобычи подземные резервуары соленых вод были найдены в Мидленде (Мичиган) (1960 г.) и в Оклахоме (1977 г.); теперь это главные источники иода в США. Природные подземные запасы соленых вод в Японии (содержание иода до 0,01%) были разведаны после Второй мировой войны, а их эксплуатация вывела Японию на первое место среди мировых производителей иода. Концентрация иода в морской воде — всего $0{,}05\cdot10^{-4}\%$, это слишком мало для промышленной добычи, однако бурые водоросли семейства ламинария (*Laminaria*) и в меньшей степени фукусовые (*Fucus*) могут концентрировать иод до 0,45% от своей сухой массы (см. выше).

Трудно сказать, существует ли в природе неуловимый радиоактивный элемент астат, хотя пунктуальность требует отметить его кратковременное появление в результате распада в естественных радиоактивных рядах. Так, ^{219}At ($\tau_{1/2} = 54$ с) образуется в редкой и не привлекающей внимания ветви ($4\cdot10^{-3}\%$) другой неглавной ветви (1,2%) ряда изотопа урана ^{235}U ($4n+3$) (см. схему). Другая ветвь ($5\cdot10^{-4}\%$) распада ^{215}Po дает при испускании β-частиц изотоп ^{215}At, распадающийся с испусканием α-частиц ($\tau_{1/2} = 1\cdot10^{-4}$ с). Аналогичным образом ^{218}At ($\tau_{1/2} \approx 72$ с) — продукт распада в ряду изотопа

$$^{235}_{92}U \xrightarrow{\alpha} {}^{231}_{90}Th \xrightarrow{\beta} {}^{231}_{91}Pa \xrightarrow{\alpha} {}^{227}_{89}Ac \xrightarrow{\beta} {}^{227}_{90}Th \xrightarrow{\alpha} {}^{223}_{88}Ra \xrightarrow{\alpha} {}^{219}_{86}Rn \xrightarrow{\alpha} {}^{215}_{84}Po \xrightarrow{\alpha}$$

$$^{227}_{89}Ac \xrightarrow[1{,}2\%]{\alpha} {}^{233}_{87}Fr \xrightarrow{\beta} {}^{223}_{88}Ra$$

$$^{233}_{87}Fr \xrightarrow[4{,}10^{-3}\%]{\alpha} {}^{219}_{85}At \xrightarrow[97\%]{\alpha} {}^{215}_{83}Bi \xrightarrow{\beta} {}^{215}_{84}Po$$

$$^{219}_{85}At \xrightarrow[3\%]{\beta} {}^{219}_{86}Rn$$

урана ^{238}U $(4n+2)$, обнаружены также следовые количества ^{217}At $(t_{1/2}=0{,}0323\ с)$ и ^{216}At $(t_{1/2}=3{,}0\cdot10^{-4}\ с)$. Расчеты показали, что в верхнем километровом слое литосферы содержится не более 44 мг астата — очень мало по сравнению с францием (15 г, т. 1, с. 75) и сравнительно широко распространенными полонием (2500 т) и актинием (7000 т). Таким образом, астат можно считать самым редким среди встречающихся в природе земных элементов.

17.1.3. Получение и применение галогенов

Единственный применимый на практике крупномасштабный способ получения газообразного F_2 — это технология, разработанная Муассаном, основанная на электролизе KF, растворенного в безводном HF (см. с. 169). Муассан использовал мольное отношение KF : HF около 1 : 13, но при этом давление паров HF слишком высоко, поэтому приходится вести процесс при температуре –24 °С. Электролитные системы с мольными отношениями 1 : 2 и 1 : 1 плавятся примерно при 72 и 240 °С соответственно и характеризуются значительно меньшим давлением пара HF; поэтому такие смеси использовать предпочтительнее. В наши дни повсеместно используются ячейки для электролиза со средней температурой 80–100 °С, которые обладают существенными преимуществами перед высокотемпературными электролизерами благодаря: а) более низкому давлению газообразного HF над ячейкой, б) меньшим проблемам, связанным с коррозией, в) большему времени работы анода, г) возможности менять состав электролита в довольно широких пределах без ущерба для условий процесса и его эффективности. Высокая коррозионная способность электролита, в сочетании с агрессивностью и окислительной способностью фтора порождают существенные проблемы; дополнительные сложности связаны с тем, что реакция F_2 со вторым продуктом электролиза (H_2) идет со взрывом, поэтому необходимо во что бы то ни стало предотвратить образование смеси газов. Нужна также уверенность в абсолютном отсутствии смазки и других горючих материалов, поскольку они могут привести к воспламенению, которое вызовет пробой предохранительного фторидного покрытия металлического контейнера и вызовет возгорание всей системы. Другая опасность, которая была особенно актуальна в первых аппаратах для получения фтора, — образование взрывчатых фторографитных соединений на аноде (т. 1, с. 273). Все эти проблемы в настоящее время преодолены, и F_2 можно легко и безопасно получать как в лаборатории, так и в промышленном масштабе [2,13].

Обычно электролизер (рис. 17.1) представляет собой сосуд из мягкой стали (он выполняет роль катода), наполненный электролитом ($KF\cdot2HF$) с температурой 80–100 °С, которая поддерживается с помощью нагревательной рубашки (когда аппарат не включен), либо системы охлаждения (когда он работает). Анодом служит центральный стержень из неграфитизированного углерода, а получаемые газы разделяются с помощью «колокола» или диафрагмы, погруженных в электролит ниже его поверхности. Температура контролируется автоматически; постоянный уровень электролита поддерживается путем добавления безводного HF. В лабораторных электролизерах обычно используют электрический ток силой 10–50 А. В промышленности используют батарею электролизных ячеек, сила тока может достигать 4000–6000 А, а напряжение 8–12 В. Отдельный электролизер в такой батарее обычно имеет размеры 3,0×0,8×0,6 м и вмещает 1 т электролита. В нем может быть 12 анодных агрегатов, каждый из которых включает два анодных блока; производительность такого аппарата составляет 3–4 кг фтора в час. Крупные предприятия могут производить в сутки до 9 т сжиженного F_2. Годовое производство фтора в США и Канаде составляет 5000 т. Почти столько же фтора

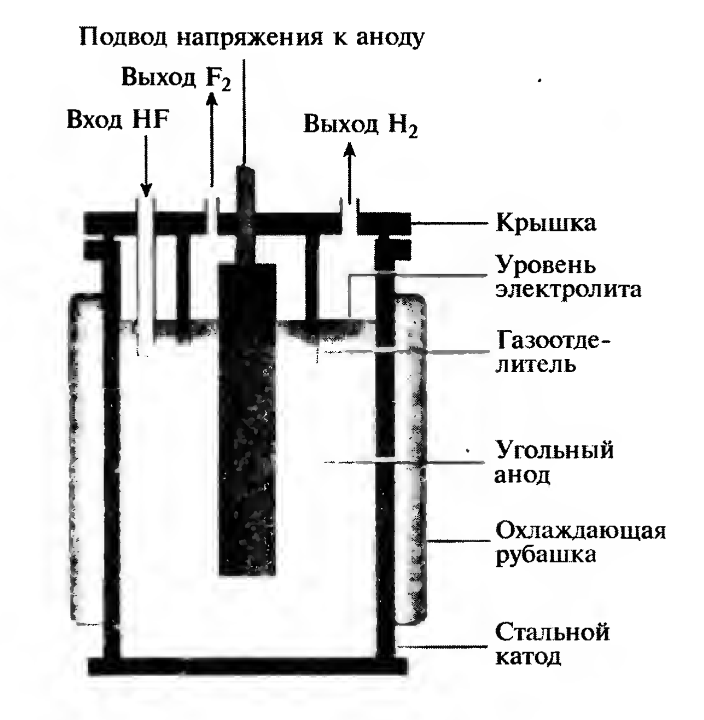


Рис. 17.1. Схема электролитической ячейки для получения фтора

получают в ряде европейских стран (Великобритания, Франция, Германия, Италия и Россия). Производство фтора в Японии достигает 1000 т в год.

Фтор хранят в баллонах разного размера (емкостью от 230 г до 2,7 кг); давление газа составляет 2,86 МПа (~28 атм) при 21 °С. Жидкий F_2 перевозят в цистернах емкостью 2,27 т; контейнеры снабжены охлаждающими рубашками с жидким азотом, который кипит на 8 °С ниже, чем F_2. По другому способу фтор превращают в ClF_3 (т. кип. 11,7 °С, с. 175), который легче хранить и транспортировать, чем F_2. Фактически около 70–80% произведенного фтора идет на получение UF_6 для ядерных электростанций (с. 576). Другая важная область применения фтора — получение SF_6 для диэлектриков (с. 42). Кроме того, фтор расходуется на производство фторирующих агентов ClF_3, BrF_3 и IF_5. Фторирование W и Re до гексафторидов — еще один важный промышленный процесс, поскольку эти летучие соединения используют для химического осаждения из газовой фазы при получении пленок W и Re на деталях сложной формы. Большинство других процессов фторирования неорганических и органических соединений не требуют использования F_2. Прежде жидкий фтор применялся в качестве окислителя ракетного топлива, теперь он заменен другими реагентами.

Хлор редко получают в лаборатории, поскольку он легко доступен как газ из баллонов, которые бывают любой емкости — от 450 г до 70 кг. При необходимости хлор можно получить добавлением концентрированной, освобожденной от воздуха соляной кислоты ($d = 1,16$ г $\cdot$ см$^{-3}$) по каплям к осажденному гидратированному диоксиду марганца в колбе с отводной трубкой и капельной воронкой. Образование Cl_2 можно регулировать с помощью умеренного нагревания, для очистки газ пропускают через воду (удаление HCl) и через H_2SO_4 (удаление воды). Газообразный хлор, полученный этим способом или из баллона, при необходимости можно подвергнуть дополнительной очистке пропусканием через трубки, наполненные CaO и P_2O_5, с последующей конденсацией в сосудах, охлаждаемых твердым CO_2, и фракционной перегонкой в вакууме.

Получение хлора и его производных — одно из многотоннажных производств и представляет собой важнейшую отрасль химической промышленности [8, 9, 14, 15]. Некоторые стороны этого вопроса уже были рассмотрены на с. 144, а дополнительная информация дана в дополнении 17.1.

Бром получают в промышленности только окислением бромид-иона хлором. Основные источники бромид-ионов — соленые воды Арканзаса (0,4–0,5%), которые дают большую часть производимого в США брома, различные соленые и горькие подземные воды в Европе, Мертвое море (0,4–0,6%) и океанская вода ($6,5 \cdot 10^{-3}$%). После окис-

Дополнение 17.1. Промышленное получение и применение хлора

Широкомасштабное получение Cl_2 основано на электролитическом окислении хлорид-ионов. Природные рассолы или водные растворы NaCl можно подвергать электролизу в ячейках с асбестовой диафрагмой или в ячейках с ртутным катодом, хотя последние должны вытесняться по экологическим и иным причинам (с. 544). Электролиз расплавленного NaCl тоже проводится в широких масштабах: в этом случае вторым продуктом является не NaOH, а Na. Там, где это экономически выгодно, используют электролиз отходов HCl (побочный продукт). Мировое потребление хлора в 1987 г. достигло 35 млн т. Большую часть хлора получают в США, но крупнотоннажные производства существуют во всех промышленно развитых странах, причем на долю США приходится 30%, Западной Европы — 29%, Восточной Европы — 15%, Японии — 8,5%, стран Азии и Океании — 6,8%. В 1996 г. получение хлора занимало восьмое место среди многотоннажных химических производств США. Преимущественно используются электролизные ячейки с диафрагмой, хотя растет интерес и к мембранным ячейкам, в которых анодное и катодное пространства разделены пористой мембраной из «нафиона» (нафион — сополимер тетрафторэтилена и перфторированного этоксилированного сульфофторида), а мембрана усилена фторопластовой сеткой [15]. Помимо баллонов разной емкости (до 70 кг) хлор перевозят в бочках (865 кг), автомобильных и железнодорожных цистернах (соответственно 15 т и 27–90 т) или на баржах (600–1200 т)

Три главные области потребления хлора:

1. Получение органических соединений хлорированием и/или оксохлорированием с использованием катализатора — хлорида меди в «кипящем слое». Самые известные продукты — винилхлорид и пропиленоксид, которые только в США производятся в количестве 9,0 и 2,0 млн т соответственно. На производство хлорированных органических соединений расходуется примерно 63% получаемого хлора.
2. Отбеливатели (для бумаги, целлюлозы и текстиля), санитарная очистка и дезинфекция водопроводной воды и воды плавательных бассейнов, обработка и контроль состояния сточных вод. Эта область потребляет около 19% производимого хлора.
3. Производство неорганических соединений, а именно: HCl, Cl_2O, HOCl, $NaClO_3$, хлорированных изоцианатов, $AlCl_3$, $SiCl_4$, $SnCl_4$, PCl_5, PCl_3, $POCl_3$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, $BiCl_3$, S_2Cl_2, SCl_2, $SOCl_2$, ClF_3, ICl, ICl_3, $TiCl_3$, $TiCl_4$, $MoCl_5$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, Hg_2Cl_2, $HgCl_2$ и др. (см. формульный указатель). На эти цели уходит около 18% хлора.

ления Br^- до Br_2 его извлекают из раствора пропусканием либо водяного пара («выпаривание»), либо воздуха («выдувание»), а затем конденсируют и очищают. Хотя технология брома сравнительно проста, эти операции ведутся с высокореакционноспособными веществами, вызывающими коррозию, и процесс разработан и усовершенствован так, чтобы получать оптимальный выход при наименьших затратах [16, 17].

Мировое производство брома в 1990 г. составило около 438 000 т (примерно 1% по массе от производства хлора). Основные страны-производители: США (177 тыс. т в год), Израиль (135 тыс. т), Россия (60 тыс. т), Великобритания (28 тыс. т), Франция (18 тыс. т) и Япония (15 тыс. т). Производство брома в Израиле в последнее время возросло почти в три раза (Мертвое море). Сначала бром перевозили в трехкилограммовых бутылях, чтобы свести к минимуму опасность потерь при разбивании сосуда, но в 1960-х гг. для транспортировки брома были созданы крупные емкости: бочки из монель-металла (емкостью 100 кг) и цистерны, облицованные изнутри свинцом (24 или 48 т); теперь они используются для перевозки брома железнодорожным, водным и автомобильным транспортом.

В промышленности бром раньше применялся в основном для получения дибромэтана, который (вместе с дихлорэтаном) служил добавкой к бензину, действующей как предохранительное средство против свинца, входящего в состав $PbEt_4$ — антидетонационной добавки к автомобильному топливу. Экологическое законодательство обязало резко сократить производство этилированного бензина, соответственно сократилось и производство дибромэтана, на который в 1955 г. приходилось 90% потребляемого в США брома, десятью годами позже — 75%, а в 1990 году — всего 16%. К счастью, это снижение было скомпенсировано существенным расширением других областей применения брома; в целом мировое производство брома растет средними темпами. Большая часть брома расходуется на получение органических соединений, особенно бромметана, известного как один из самых эффективных нематоцидов (средств для уничтожения личинок и гусениц), он также может использоваться как пестицид общего назначения (гербицид, фунгицид и инсектицид). Дибромэтан и дибромхлорпропан тоже применяются как пестициды. Соединения брома широко используются как антипирены (сообщают огнестойкость различным материалам, особенно волокнам, коврам, пластикам); они действуют в 3–4 раза эффективнее, чем хлорпроизводные той же массы, и поэтому экономически выгоднее.

Другое применение броморганических соединений — высокоплотные жидкости для буровых работ, растворители для красок и медикаменты. Бром также используют для водоочистки и для синтеза множества неорганических соединений, например $AgBr$ для фотографии, HBr, бромидов и броматов щелочных металлов и т. д. (см. следующие разделы). Показатели суммарного потребления брома в США (1990 г.) таковы: антипирены — 29%, дибромэтан — 16%, агрохимикалии — 16%, буровые жидкости — 11%, неорганические бромиды — 5,5%, химикаты для водоподготовки — 5,5%, иное — 17%.

Получение иода в промышленном масштабе зависит от конкретного источника элемента [18]. В случае природных рассолов, таких как в Мидленде (Мичиган), в России или в Японии, после окисления хлором выделившийся иода извлекают выдуванием воздуха (так же, как в случае брома); последняя стадия — очистка иода сублимацией. По другому способу природные рассолы после их осветления можно обрабатывать достаточным количеством $AgNO_3$, чтобы осадить AgI, который затем обрабатывают стружкой чистого железа или стали, чтобы образовалось металлическое серебро и раствор FeI_2. Серебро растворяют в азотной кислоте и используют повторно, а раствор FeI_2 обрабатывают хлором для высвобождения иода:

$$I^- \text{ (рассол)} \xrightarrow{AgNO_3} AgI\downarrow \xrightarrow{Fe} Ag\downarrow + FeI_2 \text{ (раствор)}$$

$$Ag \xrightarrow{HNO_3} \text{(возврат на стадию осаждения)}$$

$$FeI_2 \xrightarrow{Cl_2} FeCl_2 \text{ (раствор)} + I_2$$

Новейший процесс получения иода включает окисление рассолов хлором с последующей обработкой растворов ионообменными смолами: иод абсорбируется в форме полииодидов, а затем его элюируют раствором щелочи. Для регенерации колонки используют $NaCl$. Примерно 65% иода в мире извлекают из природных рассолов.

Получение иода из чилийской селитры коренным образом отличается от извлечения иода из рассолов, поскольку здесь он присутствует в виде иодата: $NaIO_3$ накапливается в маточном растворе при кристаллизации $NaNO_3$, достигая содержания 6 г·л$^{-1}$. Этот раствор обрабатывают стехиометрическим количеством гидросульфита натрия для восстановления иодат-иона до иодида:

$$IO_3^- + 3HSO_3^- \longrightarrow I^- + 3SO_4^{2-} + 3H^+$$

Полученную смесь кислот обрабатывают свежим маточным раствором, чтобы выделить весь содержащийся в них иод в соответствии с реакцией:

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2\downarrow + 3H_2O$$

Осадок иода отделяют фильтрованием, а фильтрат возвращают на стадию извлечения нитрата натрия после нейтрализации избытка кислот с помощью Na_2CO_3.

Мировое производство иода в 1992 г. достигло 15 тыс. т; иод получают преимущественно в Японии (41%), Чили (40%), США (10%) и бывшем Советском Союзе (9%). Сырой иод упаковывают в картонные емкости (10–50 кг) с двойной полиэтиленовой облицовкой. Иод, очищенный сублимацией, перевозят в облицованных картонных барабанах (11,3 кг) и в стеклянных банках емкостью 0,11; 0,45 или 2,26 кг. В отличие от хлора и брома, у иода нет преимущественной области потребления. Около 50% иода идет на получение широкого ассортимента органических соединений и около 15% приходится на иод высокой степени очистки, иодид калия и другие неорганические реактивы. Остальной иод используется в качестве катализатора производства синтетического каучука, для получения кормовых добавок в животноводстве и птицеводстве, стабилизаторов, красителей, пигментов для чернил, лекарств, антисептиков (настойка иода и т. п.), фотоматериалов для быстрого получения негативов. Небольшое количество соединений иода расходуется на реагенты для предотвращения смога и рассеивания облаков. В аналитической химии применяется $KHgI_3$ — основа реактива Несслера для определения аммиака и Cu_2HgI_4, который используется в реактиве Майера для определения алкалоидов. Иодиды и иодаты — стандартные реактивы в количественном объемном анализе (с. 208). Ag_2HgI_4 обладает самой высокой ионной электропроводностью при комнатной температуре среди всех известных твердых веществ, но на практике он пока не используется в этом качестве.

17.1.4. Атомные и физические свойства

Галогены в свободном виде (простые вещества) — летучие, двухатомные, окрашенные вещества (интенсивность окраски растет с увеличением атомного номера). Фтор — светло-желтый газ, который конденсируется в канареечно-желтую жидкость с т. кип. −188,1 °C (промежуточной между т. кип. N_2 и O_2: −195,8 °C и −183,0 °C соответственно). Хлор — зеленовато-желтый газ (т. кип. −34,0 °C), а бром — темно-красная подвижная жидкость (т. кип. 59,5 °C); интересно, что интенсивность окраски этих двух простых веществ убывает с понижением температуры: при −195 °C хлор почти бесцветный, а бром — бледно-желтый. Иод — блестящее черное кристаллическое вещество (т. пл. 113,6 °C), которое легко возгоняется и кипит при 185,2 °C. Атомные свойства галогенов приведены в табл. 17.3, а некоторые физические свойства — в табл. 17.4.

Поскольку атомные номера элементов-галогенов нечетные, естественных изотопов у них немного (т. 1, с. 13). В природе существуют только один изотоп фтора и один изотоп иода, поэтому атомные массы этих элементов определены с высокой точностью (т. 1, с. 17). У природных хлора и брома по два изотопа: ^{35}Cl (75,77%), ^{37}Cl (24,23%) и ^{79}Br (50,69%), ^{81}Br (49,31%). Все изотопы астата радиоактивны (с. 145). Энергия ионизации атомов галогенов закономерно снижается с ростом атомного номера. Электронная конфигурация внешнего уровня элементов-галогенов (ns^2np^5) содержит на один

Таблица 17.3. Атомные свойства галогенов

Свойство	F	Cl	Br	I	At
Атомный номер	9	17	35	53	85
Число стабильных изотопов	1	2	2	1	0
Атомная масса	18,9984032(9)	35,4527(9)	79,904(1)	126,90447(3)	(210)
Электронная конфигурация	$[He]1s^22p^5$	$[Ne]3s^23p^5$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
Энергия ионизации, кДж/моль	1680,6	1255,7	1142,7	1008,7	[926]
Сродство к электрону, кДж · моль$^{-1}$	332,6	348,7	324,5	295,3	[270]
$\Delta H_{дисс}$ для X_2, кДж · моль$^{-1}$	158,8	242,58	192,77	151,10	–
Ионный радиус X^-, нм	0,133	0,184	0,196	0,220	–
Вандерваальсов радиус, нм	0,135	0,180	0,195	0,215	–
Длина связи X–X в X_2, нм	0,143	0,199	0,228	0,266	–

Таблица 17.4. Физические свойства галогенов

Свойство	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Т. пл., °С	−219,6	−101,0	−7,25	113,6[а)]
Т. кип., °С	−188,1	−34,0	59,5	185,2[а)]
d (ж; темпер., °С), г · см$^{-3}$	1,516 (−188 °С)	1,655 (−70 °С)	3,187 (0 °С)	3,960[б)] (120 °С)
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	0,51	6,41	10,57	15,52
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	6,54	20,41	29,56	41,95
Температура (°С), при которой 1% X_2 диссоциирует на атомы (p = 1 атм)	765	975	775	575

а) Давление пара твердого иода равно 0,31 мм рт. ст. (41 Па) при 25 °С и 90,5 мм рт. ст. (12,07 кПа) при температуре плавления (113,6 °С).

б) Плотность твердого иода 4,940 г · см$^{-3}$ при 20 °С.

электрон меньше, чем у следующих за ними благородных газов, и в реакции $X(г) + e^- \longrightarrow X^-(г)$ выделяется энергия. Сродство к электрону, которому традиционно (хотя это и приводит иногда к недоразумениям) приписывают положительный знак, несмотря на отрицательную энтальпию приведенной выше реакции, максимально в случае Cl, а для F имеет промежуточное значение (между Cl и Br). Обращает внимание меньшее значение энтальпии диссоциации F_2: она почти такая же, как для I_2, и составляет меньше 2/3 от энтальпии диссоциации Cl_2 [19]. В связи с этим можно отметить, что одинарная связь N–N в молекуле гидразина слабее, чем соответствующие связи P–P, и что одинарные связи O–O в пероксидах слабее, чем соответствующие связи S–S. Это явление объяснил в 1955 г. Р. Малликен, предположивший, что частичная p–d-гибридизация придает связям P–P, S–S и Cl–Cl, формально одинарным, некоторую кратность выше единицы, делая их более прочными, чем связи у соответствующих элементов 2-го периода. Однако, по мнению К. Коулсона (1962 г.), для объяснения сравнительной слабости одинарной связи F–F не обязательно рассматривать участие d-орбиталей в перекрывании электронных облаков. Причиной этого может быть уменьшение перекрывания связывающих орбиталей, заметное межъядерное отталкивание и относительно высокое взаимное отталкивание электронов неподеленных пар, которые в молекуле F_2 значительно ближе друг к другу, чем в Cl_2 [20]. Существенное уменьшение энергии диссоциации в ряду $N_2 \gg O_2 \gg F_2$, несомненно, вызвано последовательным заселением разрыхляющих орбиталей (т. 1, с. 565), вследствие чего формальная кратность связи меняется от тройной в N≡N к двойной в O=O и одинарной в F–F.

Радиоактивные изотопы галогенов нашли применение в исследовании реакций изотопного обмена и механизма различных других реакций [21, 22]. Свойства некоторых наиболее широко применяемых изотопов приведены в табл. 17.5. Многие из этих изотопов поступают в продажу. Опубликован подробный, с большим количеством ссылок обзор по применению радиоактивных изотопов галогенов, включая реакции обмена, изучение других реакций методом меченых атомов, изучение явлений диффузии, радиохимические методы анализа, физиологические и биохимические исследования, использование в технологии и промышленности [23]. Широкое применение в мёссбауэровской спектроскопии имеют также изотопы ^{127}I и ^{129}I в возбужденном состоянии [24].

Ядерный спин стабильных изотопов галогенов нашел применение в спектроскопии ЯМР. В частности, использование ^{19}F в связи с его 100%-ным содержанием в природе, удобным спином (равным $^1/_2$) и отличной чувствительностью освещено в большом количестве работ (впервые химические сдвиги ^{19}F обнаружены еще в 1950 г.) [25]. Резонанс для ^{35}Cl и ^{37}Cl также впервые наблюдали в 1950 г. [26]. Соответствующие ядерные параметры приведены в табл. 17.6. Из этих данных видно, что ядра ^{19}F характеризуются высокой восприимчивостью, а их резонансная частота весьма близка к частоте для ^1H. Более того, поскольку $I < 1$, ядерный квадрупольный момент отсутствует и нет квадрупольного уширения резонансных сигналов. Наблюдаемый интервал значений химических сдвигов для ^{19}F на порядок больше, чем для ^1H, и охватывает 800 м. д. [27, 28]. Сигнал сдвигается к более высоким частотам с ростом электроотрицательности и степени окисления присоединенного атома, как это обычно и бывает. Результаты исследований в этой области регулярно обобщаются [29]. Как видно из табл. 17.6, для других галогенов ядерный спин $I > {}^1/_2$, т.е. распределение ядерного

Таблица 17.5. Некоторые радиоактивные изотопы галогенов

Изотоп	Ядерный спин и четность	Период полураспада	Основной тип распада (E, МэВ)	Основной источник
^{18}F	1+	109,77 мин	β^+ (0,649)	^{19}F(n,2n)
^{36}Cl	2+	$3{,}01 \cdot 10^5$ лет	β^- (0,714)	^{35}Cl(n,γ)
^{38}Cl	2–	37,24 мин	β^- (4,81, 1,11, 2,77)	^{37}Cl(n,γ)
^{80m}Br	5–	4,42 ч	γ (изомерный переход) (0,086)	^{79}Br(n,γ)
^{80}Br	1+	17,68 мин	β^- (2,02, 1,35)	^{80m}Br (изомерный переход)
^{81}Br	5–	35,30 ч	β^- (0,44)	^{81}Br(n,γ)
^{125}I	5/2+	60,2 сут	Захват электрона (0,035)	^{123}Sb(α,2n), ^{124}Te(d,n) или $^{125}Xe(\beta^-)$
^{128}I	1+	24,99 мин	β^- (2,12, 1,66)	^{127}I(n,γ)
^{129}I	7/2+	$1{,}57 \cdot 10^7$ лет	β^- (0,189)	Деление U
^{131}I	7/2+	8,04 сут	β^- (0,806)	^{130}Te(n,γ), деление U или Pu

Таблица 17.6. Параметры ядерного магнитного резонанса для изотопов галогенов

Изотоп	Ядерное спиновое квантовое число I	Резонансная частота относительно к частоте ^1H в $SiMe_4$ (принята за 100,000)	Относительная восприимчивость D_p [а)]	Ядерный квадрупольный момент Q, e 10^{-28} м^2
^1H	1/2	100,000	1,000	0
^{19}F	1/2	94,094	0,8328	0
^{35}Cl	3/2	9,809	$3{,}55 \cdot 10^{-3}$	$-8{,}2 \cdot 10^{-2}$
^{37}Cl	3/2	8,165	$6{,}44 \cdot 10^{-4}$	$-6{,}5 \cdot 10^{-2}$
(^{79}Br) [б)]	3/2	25,140	$3{,}97 \cdot 10^{-2}$	0,33
^{81}Br	3/2	27,100	$4{,}87 \cdot 10^{-2}$	0,27
^{127}I	5/2	20,146	$9{,}34 \cdot 10^{-2}$	−0,79

[а)] Восприимчивость D пропорциональна $\gamma^3 NI(I+1)$, где γ — гиромагнитное отношение, N — распространенность изотопа в природе, а I — ядерное спиновое квантовое число; D_p — восприимчивость по отношению к восприимчивости протона, принятой за 1,000

[б)] Не очень удобен для использования.

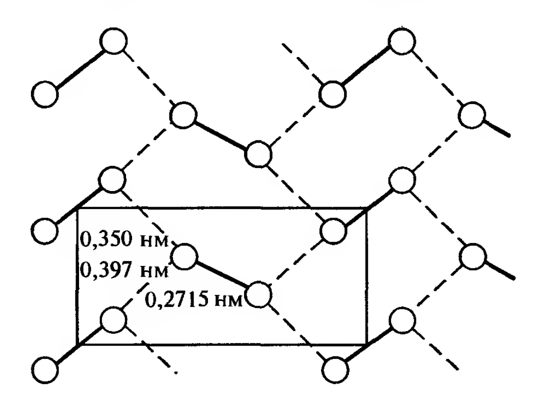
заряда несферическое; в результате возникает ядерный квадрупольный момент, и уширение сигналов из-за квадрупольной релаксации сильно ограничивает применение метода ЯМР для всех случаев, кроме галогенид-ионов X^- и тетраэдрических частиц типа ClO_4^-, которые имеют нулевой градиент электрического поля на ядре атома галогена. Восприимчивость также намного меньше, чем в случае ^1H или ^{19}F, что также сильно затрудняет наблюдения. Несмотря на эти технические проблемы, методом ЯМР было получено много полезных сведений, особенно в ходе физико-химических и биологических исследований [30, 31]. Квадрупольные моменты Cl, Br и I также успешно использовались в исследованиях галогенсодержащих соединений в твердом состоянии методом ядерного квадрупольного резонанса [32].

Молекулярные свойства и физические свойства простых веществ (не путать с атомными и ядерными свойствами) были приведены в табл. 17.4 и уже частично обсуждались. Высокая летучесть и относительно низкая энтальпия испарения отражают двухатомное строение галогенов в свободном состоянии (простых веществ). В твердом состоянии молекулы дигалогенов образуют слоистые структуры. Для F_2 известны две модификации (низкотемпературная α-форма и высокотемпературная β-форма), причем обе не похожи на ром-

Таблица 17.7. Межатомные расстояния (нм) в кристаллах галогенов

X	X–X	X···X		Отношение $\frac{X\cdots X}{X-X}$
		Внутри слоя	Между слоями	
F	0,149	0,324	0,284	(1,91)
Cl	0,198	0,332; 0,382	0,374	1,68
Br	0,227	0,331; 0,379	0,399	1,46
I	0,272	0,350; 0,397	0,427	1,29

бические слоистые решетки изоструктурных Cl_2, Br_2 и I_2. Слоистая структура I_2 показана ниже.



Расстояние I–I равно 0,2715 нм, т.е. несколько больше, чем в газообразном иоде (0,2666 нм), а самое близкое расстояние между молекулами составляет 0,350 нм внутри слоев и 0,427 нм — между слоями (ср. с вандерваальсовым радиусом 0,215 нм). Эти величины сравниваются с аналогичными данными для других галогенов в табл. 17.7, откуда следует два интересных вывода: а) межмолекулярные расстояния Cl···Cl и Br···Br внутри слоев почти одинаковы, б) различие между расстояниями X···X в слое и между слоями уменьшается с ростом атомного номера. (Кристаллический фтор здесь не рассматривается, так как имеет другую структуру.)

Как следует из их строения, галогены как простые вещества — плохие проводники электрического тока: твердые фтор и хлор имеют ничтожную электропроводность, а для брома она имеет значение $5 \cdot 10^{-13}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ при температуре чуть ниже точки плавления. Монокристаллы иода при комнатной температуре имеют электропроводность $5 \cdot 10^{-12}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ в направлении, перпендикулярном плоскости слоя (*bc*), однако она возрастает до $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ в этой плоскости — фактически это двумерный полупроводник с запрещенной зоной $E_g \approx 1{,}3$ эВ (125 кДж · моль$^{-1}$). Еще более примечательно, что кристаллы иода под давлением приобретают металлические свойства: при 350 кбар их электропроводность достигает примерно 10^4 Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ [33]. Металлическая природа электропроводности подтверждается ее отрицательным температурным коэффициентом.

Легкость диссоциации молекул X_2 определяется величиной энтальпии диссоциации, в то время как изменение энтропии в этой реакции почти не зависит от природы галогена. Так, для F_2 при давлении 1 атм 1%-ная диссоциация на атомы достигается при 765 °C, для Cl_2 — при 975 °C; соответствующая температура снижается до 775 °C для Br_2 и 575 °C для I_2 (см. также следующий раздел про атомарные галогены).

17.1.5. Химические свойства

Реакционная способность и стереохимия

Фтор — наиболее реакционноспособный из всех элементов. При подходящих условиях он образует соединения со всеми элементами периодической системы (за исключением He, Ar и Ne), причем реакция нередко может протекать со взрывом. Некоторые простые вещества, например O_2 и N_2, реагируют с фтором не столь легко (см. т. 1, с. 594, 410), а ряд металлов (таких как Al, Fe, Ni, Cu) покрываются с поверхности защитным тонким слоем фторида, хотя все металлы реагируют с фтором экзотермически в порошкообразном состоянии и/или при нагревании. Например, порошкообразное железо (размер частиц 0,84 мм, 20 меш) не реагирует с жидким фтором, в то время как при размере частиц 0,14 мм (100 меш) оно воспламеняется и сгорает. Самый яркий пример реакционной способности фтора — это легкость, с которой он реагирует с ксеноном в мягких условиях, образуя кристаллические фториды ксенона (с. 238). Причина высокой реакционной способности фтора — низкая энергия диссоциации (с. 151), что ведет к низкой энергии активации реакций, и огромная прочность связей, которые фтор образует с другими элементами. Оба фактора обусловлены небольшими размерами атома фтора; в результате энтальпия фторирования намного больше, чем энтальпия галогенирования в случае хлора, брома или иода. Некоторые типичные значения энергии связи (в кДж · моль$^{-1}$) приведены ниже:

X	XX	HX	BX_3	AlX_3	CX_4
F	159	574	645	582	456
Cl	243	428	444	427	327
Br	193	363	368	360	272
I	151	294	272	285	239

Склонность фтора давать фторид-ионы в растворе также выражена в большей степени, чем у других галогенов; на это указывает быстрое снижение окислительного потенциала ($E°$) для реакции $X_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2X^-(aq)$:

X_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	At_2
$E°$, В	2,866	1,395	1,087	0,615	~0,3

Соответствующие изменения свободной энергии можно рассчитать по уравнению: $\Delta G = -nE^\circ F$, где $n = 2$ и $F = 96{,}485$ кДж · моль$^{-1}$. Отметим, что значение $E^\circ(F_2/2F^-)$ больше, чем потенциал разложения воды (т. 1, с. 585). Обращает на себя внимание также различие в последовательности значений $E^\circ(X_2/2X^-)$ и сродства к электрону для X(г) в ряду галогенов (с. 150). Подобная «аномалия» наблюдалась для $E^\circ(Li^+/Li)$ и энергии ионизации Li(г); в обоих случая причина этого одна и та же, а именно повышенная энтальпия гидратации ионов малого размера. Другие окислительно-восстановительные свойства галогенов обсуждаются на с. 197–201.

Из всего сказанного выше следует, что F_2 — исключительно сильный окислитель, который может вынуждать другие элементы принимать необычно высокие степени окисления, образуя такие продукты как IF_7, PtF_6, PuF_6, BiF_5, TbF_4, CmF_4, $KAg^{III}F_4$ и AgF_2. Фактически фтор (как и другие элементы 2-го периода: Li, Be, B, C, N и O) является для своей группы атипичным элементом, и по одним и тем же причинам. Для всех семи указанных элементов наблюдаются отклонения от экстраполяционных закономерностей, что можно объяснить действием трех факторов:

1) их атомы малого размера;
2) их электроны прочно связаны, и поэтому не столь легко происходит ионизация или искажение (поляризация), как в случае других элементов группы;
3) у них отсутствуют низкие по энергии *d*-орбитали, которые могли бы участвовать в образовании связи.

Так, энергия ионизации для фтора намного больше, чем для других галогенов, что делает для него невозможными формально положительные степени окисления. Следовательно, фтор бывает исключительно одновалентным, и его соединения образуются либо путем присоединения одного электрона с образованием F^- $(2s^22p^6)$, либо путем обобществления одного электрона при образовании одинарной ковалентной связи. Однако отметим, что наличие неподеленных электронных пар дает возможность как фторид-иону, так и некоторым молекулярным фторидам действовать как льюисовские основания; при этом координационное число фтора становится больше 1 (например, КЧ 2 для мостиковых атомов фтора в $As_2F_{11}^-$, $Sb_3F_{16}^-$, Nb_4F_{20}, $(HF)_n$ и $(BeF_2)_\infty$. Координационное число F^- равно 3 (плоский треугольник) в соединениях со структурой рутила (например, MgF_2, MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2, ZnF_2 и PdF_2). Подобным образом КЧ 4 (тетраэдр) обнаружено в CuF (структура типа цинковой обманки) и в соединениях CaF_2, SrF_2, BaF_2, RaF_2, CdF_2, HgF_2 и PbF_2 со структурой флюорита. Координационное число 6 встречается во фторидах щелочных металлов MF (тип NaCl). Во многих соединениях этого ряда F^- стереохимически больше похож на O^{2-}, чем на другие галогенид-ионы, и радиусы двух ионов очень близки (F^- 0,133 нм, O^{2-} 0,140 нм; ср. с Cl^- 0,184 нм, Br^- 0,196 нм).

Хотя более тяжелые галогены заметно менее реакционноспособны, чем фтор, они все-таки относятся к наиболее активным простым веществам. Их реакционная способность уменьшается в последовательности $Cl_2 > Br_2 > I_2$. Например, Cl_2 реагирует с CO, NO и SO_2, образуя $COCl_2$, NOCl и SO_2Cl_2, в то время как иод не реагирует с этими соединениями. Кроме того, прямое галогенирование металлов с помощью Cl_2 и Br_2 нередко приводит к образованию соединений металлов в более высокой степени окисления, чем при действии иода. Например, рений превращается соответственно в $ReCl_6$, $ReBr_5$ и ReI_4. Напротив, снижение энергии ионизации и возрастающая легкость окисления в ряду элементов-галогенов приводит к тому, что иод более склонен к образованию катионов (с. 188) и соединений, в которых он проявляет степень окисления, более высокую, чем другие галогены (например, в IF_7).

Взаимодействие индивидуальных галогенов с другими простыми веществами (как металлами, так и неметаллами) рассматривается в разделах, посвященных соответствующим элементам. Реакции между самими галогенами обсуждаются на с. 171. Обычно реакция X_2 с соединениями, включающими связи M–M, M–H или M–C, приводит к образованию связей M–X (M — металл или неметалл). Взаимодействие с оксидами металлов иногда требует присутствия углерода и применения повышенных температур.

Стереохимия галогенов в различных соединениях обобщена в табл. 17.8 и рассматривается более подробно в следующих разделах.

Реакционная способность увеличивается в условиях, которые способствуют образованию атомарных галогенов, хотя несправедливо утверждать, что все реакции галогенов включают стадию образования атомов X. Обратимая термическая диссоциация в газовой фазе $I_2 \rightleftharpoons 2I$ впервые обнаружена Виктором Мейером в 1880 г., а затем наблюдалась и для других галогенов (с. 153). Атомарные Cl и Br легче получаются в электрическом разря-

Таблица 17.8. Стереохимия галогенов

КЧ	Геометрическая форма	F	Cl	Br	I
0	—	$F^{\cdot}$(г), F^- (р-р)	$Cl^{\cdot}$(г), Cl^- (р-р)	$Br^{\cdot}$(г), Br^- (р-р)	$I^{\cdot}$(г), I^- (р-р)
1	—	F_2, ClF, BrF_3, BF_3, RF	Cl_2, ICl, BCl_3, RCl	Br_2, IBr, BBr_3, RBr	I_2, IX, PI_3, RI
2	Линейная	Nb_4F_{20} NbF_3 (тип ReO_3)	ClF_2^- YCl_3 (тип ReO_3)	Br_3^-, $(MeCN)_2Br_2$ $CrBr_3$ (тип ReO_3)	I_3^-, ICl_2^- $BrICl^-$, Me_3NI_2 BiI_3 (тип ReO_3)
	Изогнутая	$(BeF_2)_\alpha$, $(HF)_n$, SN_4F_8	ClO_2, ClO_2^-, Al_2Cl_6, $[Nb_6Cl_{12}]_2^+$, ClF_2^+ $BeCl_2$ (полимерный), $PdCl_2$	BrF_2^+, Al_2Br_6	IR_2^+, Al_2I_6, AuI (полимерный)
3	Тригонально-пирамидальная		ClO_3^-, $CdCl_2$, $[Mo_6Cl_8]^{4+}$	BrO_3^-, $MgBr_2$	HIO_3, IO_3^-, CdI_2
	Т-образная		ClF_3	BrF_3	$RICl_2$
	Плоская	MgF_2 (тип рутила)			
4	Тетраэдрическая	CaF_2 (тип флюорита) CuF (тип сфалерита)	$SrCl_2$ (тип флюорита), ClO_4^-, $FClO_3$, CuCl	BrO_4^-, $FBrO_3$, CuBr	IO_4^- CuI
	Плоско-квадратная			BrF_4^-	ICl_4^-, I_2Cl_6
	«Качели» (C_{2v} или C_s)		F_3ClO, $[F_2ClO_2]^-$	F_3BrO, $[F_2BrO_2]^-$	$[F_2IO_2]^-$, IF_4^+
5	Квадратно-пирамидальная		ClF_5, $[F_4ClO]^-$	BrF_5, $[F_4BrO]^-$	IF_5, $[(F_5TeO)_4IO]^-$
	Тригонально-бипирамидальная		F_3ClO_2		IO_5^{3-} (?)
6	Октаэдрическая	NaF	NaCl	NaBr	IO_6^{5-}, F_5IO, NaI, IF_6^+
	Искаженная октаэдрическая			BrF_6^-	IF_6^- (?)
7	Пентагонально-бипирамидальная				IF_7
	Гексагонально-пирамидальная		$C_6H_6 \cdot Cl_2$	$C_6H_6 \cdot Br_2$	
8	Кубическая		CsCl, TlCl	CsBr, TlBr	CsI, TlI,
	Квадратно-антипризматическая				$Zr(IO_3)_4$

де, но, как ни странно, этот метод не подходит для иода. Можно также использовать микроволновое и радиочастотное излучение, а также проводить диссоциацию под действием ультрафиолетового облучения. При комнатной температуре и давлении ниже 1 мм рт. ст. можно достичь 40%-ной атомизации, причем среднее время жизни атомов хлора и брома в стеклянном аппарате составляет порядка нескольких миллисекунд. Причина такого медленного и сравнительно неэффективного обратного превращения в X_2 — в необходимости столкновения трех частиц, что должно привести к рассеянию энергии реакции соединения: $X^{\bullet} + X^{\bullet} + M \longrightarrow X_2 + M^*$. Более полное описание получения, определения и химических реакций атомарных Cl, Br и I см на с. 1141–1148 и 1165–1172 ссылки [23].

Растворы и комплексы с переносом заряда [34]

Растворимость галогенов в многочисленных растворителях меняется в широких пределах, хотя их высокая реакционная способность иногда приводит к сольволизу или галогенированию растворителей. Взаимодействие галогенов с водой обсуждается на с. 198. Иод малорастворим в воде (0,340 г/кг при 25 °С, 4,48 г/кг при 100 °С). Он более растворим в водных растворах иодидов, что обусловлено образованием полииодидов (с. 182); в этом случае могут достигаться исключительно высокие концентрации иода; например, в состоянии равновесия с твердым иодом и $KI_7 \cdot H_2O$ при 25 °С раствор содержит 67,8 мас.% иода, 25,6% KI и 6,6% H_2O. Иод

также хорошо растворим во многих органических растворителях, типичные значения при 25 °С таковы (в г иода на 1 кг растворителя): 337,3 (Et_2O), 271,7 (EtOH), 253,1 (мезитилен), 198,3 (*n*-ксилол), 197,0 (CS_2), 182,5 (толуол), 164,0 (бензол), 157 (этилацетат), 146 (EtBr), 141 (EtCN), 115,1 ($C_2H_4Br_2$), 97 (Bu^iOH), 65,9 ($CHBr_3$), 49,7 ($CHCl_3$), 27,9 (циклогексан), 19,2 (CCl_4), 13,2 (*н*-гексан), 0,12 (перфторгептан).

Наиболее примечательное свойство таких растворов — четкая зависимость их цвета от природы выбранного растворителя. Так, растворы в алифатических углеводородах или CCl_4 — ярко-фиолетовые ($\lambda_{макс}$ 520–540 нм), растворы в ароматических углеводородах — розовые или красно-коричневые. В растворителях с донорными свойствами (спирты, эфиры или амины) растворы иода темно-коричневые ($\lambda_{макс}$ 460–480 нм). Эти изменения можно объяснить слабым донорно-акцепторным взаимодействием, которое ведет к комплексообразованию между растворителем (донором) и I_2 (акцептором); в результате меняется энергия оптического перехода. Так, на основе диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей для I_2 (или для других дигалогенов), показанной на рис. 17.2, фиолетовый цвет паров иода следует считать результатом возбуждения электрона с высшей из заселенных молекулярных орбиталей (разрыхляющий π_g-уровень) на низшую из незаселенных МО (разрыхляющая σ_u-орбиталь). В некоординирующих растворителях, таких как алифатические углеводороды и их фтор- и хлорпроизводные, энергия перехода (а следовательно, и цвет) остаются практически неизменными. Однако в электронодонорных растворителях L вакантная разрыхляющая σ_u-орбиталь I_2 действует как акцептор электронов, тем самым ослабляя связь I–I и изменяя энергию электронных переходов:

$$\sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^3\sigma_u^1\ (^3\Pi_u \text{ и } ^1\Pi_u) \leftarrow \sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^4\ (^1\Sigma_g^+)$$

С этим согласуются следующие наблюдения: а) растворимость иода в донорных растворителях выше, чем в недонорных (см. данные по растворимости); б) коричневые растворы часто превращаются в фиолетовые при нагревании и делаются снова коричневыми при охлаждении, что обусловлено легко протекающей диссоциацией и новым образованием комплексов; в) добавление небольшого количества донорного растворителя к фиолетовому раствору делает последний коричневым. Такие донорные растворители можно подразделить на 1) слабые π-доноры (например, ароматические углеводороды и алкены) и 2) более сильные σ-доноры, такие как азотистые основания (амины, пиридины, нитрилы), кислородсодержащие основания (спирты, эфиры, карбонилы), а также органические сульфиды и селениды.

Наиболее очевидно образование комплекса состава $L \rightarrow I_2$ в растворе отражает появление в ближней ультрафиолетовой области спектра новой интенсивной полосы, отвечающей переносу заряда. Такая полоса находится в интервале 230–330 нм, имеет молярный коэффициент поглощения порядка $5 \cdot 10^3$– $5 \cdot 10^4$ л · моль$^{-1}$ · см$^{-1}$ и полуширину 4000–8000 см$^{-1}$. Дальнейшие детальные физико-химические исследования установили, что константы образования таких комплексов имеют значения порядка 10^{-1}–10^4, а энтальпия образования 5–50 кДж · моль$^{-1}$. Некоторые типичные примеры приведены в табл. 17.9. Донорная способность различных растворителей (лигандов) совершенно не зависит от конкретного растворяемого галогена (или межгалогенного соединения) и соответствует примерно такому порядку: бензол < алкены < полиалкилбензолы ≈ алкилиодиды ≈ спирты ≈ эфиры ≈ кетоны < органические сульфиды < органические селениды < амины. Наоборот, для данного растворителя относительная акцепторная способность галогенов возрастает в ряду $Cl_2 < Br_2 < I_2 < IBr < ICl$, т.е. это «мягкие» акцепторы класса *b* (с. 251). Поэтому в полярных растворителях возможно дальнейшее взаимодействие, ведущее к ионной диссоциации, которая сообщает растворам электропроводность:

$$2pyI_2 \rightleftharpoons [py_2I]^+ + I_3^-$$

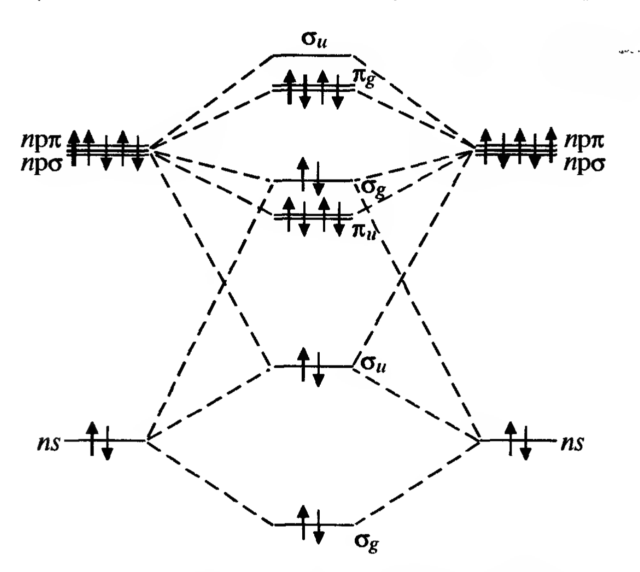


Рис. 17.2. Схематическая диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для двухатомных молекул галогенов (в случае F_2 верхние связывающие σ_g и π_u-орбитали меняются местами)

Таблица 17.9. Некоторые комплексы иода в растворе

Донорный растворитель	Константа образования K (20 °С)	$-\Delta H_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	Полоса переноса заряда		
			$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$	$\Delta\nu_{1/2}$, см$^{-1}$
Бензол	0,15	5,9	292	16000	5100
Этанол	0,26	18,8	230	12700	6800
Диэтиловый эфир	0,97	18,0	249	5700	6900
Диэтилсульфид	210	32,7	302	29800	5400
Метиламин	530	29,7	245	21200	6400
Диметиламин	6800	41,0	256	26800	6450
Триметиламин	12100	50,6	266	31300	8100
Пиридин	269	32,6	235	50000	5200

Из коричневых растворов были получены многочисленные кристаллические комплексы иода, для которых имеются данные рентгеноструктурного анализа. Комплексы типа L → I–X и L → I–X ← L (L = Me_3N, py и т. п.; X = I, Br, Cl, CN) имеют линейную форму, что и следует ожидать при участии разрыхляющих σ_u-орбиталей IX (рис. 17.3,*а*, *б*, *в*). Когда лиганд имеет два донорных атома (как в диоксане) или донорный атом имеет более одной неподеленной пары электронов (как в ацетоне), комплексы могут образовывать бесконечные цепи (рис. 17.3,*г*, *д*), в то время как с метанолом дополнительная возможность образования водородных связей приводит к дальнейшей ассоциации в слои (рис. 17.3,*е*). Строение $C_6H_6 \cdot Br_2$ также показано на рис. 17.3,*ж*. Во всех этих случаях отмечается удлинение связи X–X по сравнению с молекулами свободных галогенов.

Интенсивный синий цвет аддукта иода с крахмалом обсуждался на с. 141.

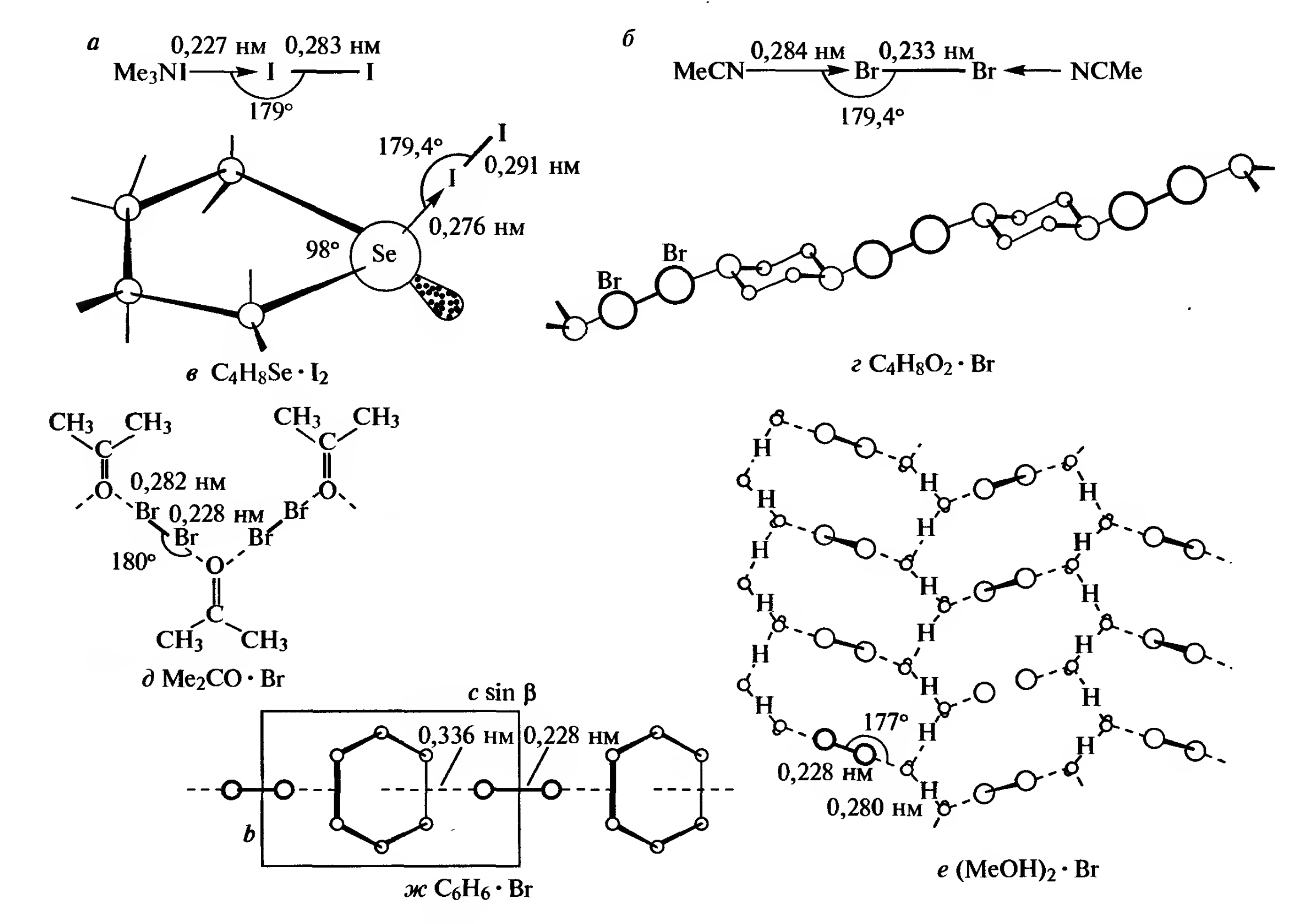


Рис. 17.3. Строение некоторых молекулярных комплексов галогенов

17.2. Соединения фтора, хлора, брома и иода

17.2.1. Галогеноводороды НХ

Существует общепринятая практика называть молекулярные частицы НХ и чистые (безводные) соединения галогеноводородами, а их водные растворы — галогеноводородными кислотами. В этом разделе рассматриваются как безводные соединения, так и их водные растворы. HCl и хлороводородная (соляная) кислота относятся к важнейшим промышленным химическим продуктам, существенные объемы имеет также производство HF и фтороводородной (плавиковой) кислоты. HBr и бромоводородная кислота производятся в значительно меньшем количестве, а промышленное получение HI и иодоводородной кислоты имеет еще меньшие масштабы. Удобнее сначала рассмотреть получение и промышленное применение соединений, а потом их молекулярные и физические свойства. Затем следует обсудить химические свойства безводных соединений и их кислотных водных растворов; заключит этот раздел обзор поведения безводных соединений в качестве неводных растворителей.

Получение и применение

Безводный HF почти всегда получают действием концентрированной (не менее 95%) серной кислоты на плавиковый шпат «кислотной степени чистоты» ($\geq 98\%$ CaF_2):

$$CaF_2(\text{тв}) + H_2SO_4(\text{ж}) \longrightarrow CaSO_4(\text{тв}) + 2HF(\text{г})$$

Поскольку эта реакция эндотермическая, для получения хорошего выхода необходимо нагревание в течение разумного времени (например, 30–60 мин при 200–250 °С). Примесь диоксида кремния в плавиковом шпате особенно нежелательна, поскольку 1 моль SiO_2 связывает до 6 моль HF по реакции с образованием SiF_4 и затем H_2SiF_6. Обычно установка, производящая до 20 000 т HF в год, состоит из нагреваемой извне горизонтальной стальной печи длиной примерно 30 м, вращающейся со скоростью примерно 1 оборот в минуту. Получаемый газ имеет температуру 100–150 °С, после соответствующей обработки, которая позволяет удалить твердые, жидкие и газообразные примеси, его конденсируют, получая продукт 99%-ной чистоты. Повторной дистилляцией его очищают до 99,9%-ной чистоты. Технологическое оборудование должно быть рассчитано на воздействие столь коррозионного продукта [2, 13]. В принципе, HF можно также получать из отходов переработки фторапатита на ортофосфорную кислоту (т. 1, с. 484), но в присутствии SiO_2 преимущественно получаются SiF_4 и H_2SiF_6, из которых извлечение HF экономически невыгодно:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 \longrightarrow 5CaSO_4 + 3H_3PO_4 + HF$$

$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O \xrightarrow{HF(aq)} H_2SiF_6(aq)$$

Некоторое количество получаемого при этом H_2SiF_6 находит промышленное применение (с. 159), но было подсчитано, что около 500 000 т H_2SiF_6, ежегодно сбрасываемого производством фосфорной кислоты в США, эквивалентно примерно 1 млн т плавикового шпата — этого было бы достаточно, чтобы удовлетворить потребности всей страны в HF. Более подробно о получении и важнейших областях применения HF см. дополнение 17.2.

Хлороводород — один из основных химических продуктов, который производят в огромном количестве. Это также обычный лабораторный реактив, применяемый и как газ, и в виде водного раствора (кислоты). Сведения о промышленном получении и применении HCl приведены в дополнении 17.3. Один из важнейших методов многотоннажного синтеза хлороводорода — сжигание водорода в хлоре; для этого не требуется катализатора, однако нужны экономически выгодные источники исходных реагентов. Другой важный источник HCl — побочный продукт хлорирования углеводородов (с. 148). Традиционный сульфатный процесс (обработка NaCl концентрированной серной кислотой) тоже остается важным промышленным источником кислоты. В лабораторных масштабах газообразный HCl можно получить обработкой концентрированной соляной кислоты концентрированной H_2SO_4. Получать DCl лучше всего действием D_2O на PhCOCl или аналогичные органические хлорангидриды, либо на PCl_3, PCl_5, $SiCl_4$, $AlCl_3$ и т. д.

Аналогичные способы применяются для получения HBr и HI. Взаимодействие H_2 и Br_2 при повышенных температурах (200–400 °С) в присутствии катализатора (платинированный асбест) — важнейший промышленный способ получения HBr; этот метод используется, хотя и в относительно малом масштабе, для энергетически невыгодного синтеза HI из H_2 и I_2 (катализатор — платина, температура выше 300 °С). В промышленности

Дополнение 17.2. Получение и применение фтороводорода

Безводный HF впервые стали получать в промышленном масштабе в США в 1931 г., а в Великобритании примерно с 1942 г. К 1992 г. существовало 18 стран, каждая из которых производила по крайней мере 3 тыс. т HF ежегодно; вместе с Северной Америкой, где получали 330 тыс. т, мировое производство составляло около 875 тыс. т. Еще 205 тыс. т HF расходовалось на получение AlF_3. Первоначально потребители получали HF в автоцистернах емкостью 20–91 т, продукт также расфасовывали в стальные баллоны емкостью 8,0–900 кг (2,7–635 кг в Великобритании). Малолитражные баллоны содержат 340 г HF; 70%-ную фтороводородную кислоту перевозят в автоцистернах емкостью 32–80 т, цистернах-прицепах емкостью 20 т или в облицованных полиэтиленом бочках вместимостью 114 или 208 л.

Первоначально HF был нужен для получения фторхлоруглеродов для холодильных установок и установок сжижения газов. Большой рост алюминиевой промышленности в 1935–1940 гг. вызвал соответствующую потребность в HF (для получения синтетического криолита, т. 1, с. 210). На эти две области применения приходится соответственно 53,0 и 24,3% HF, производимого в Северной Америке (включая США, Канаду, Мексику). Другие области потребления фтороводорода — это катализаторы алкилирования нефти (3,8%), травление стали (3,8%) и ядерная промышленность (3,0%). Остальные 12,1% распределяются между традиционными областями использования (такими как обработка стекла, придание матовости колбам электроламп и телевизионным трубкам, производство солей-фторидов) и рядом более новых областей (стабилизаторы ракетного топлива, изготовление микроэлектронных схем, составов для химической чистки и удаления пятен).

Ежегодно в мире примерно 50 тыс. т. HF используют для получения неорганических фторсодержащих соединений (не считая UF_4 и UF_6 для ядерной промышленности). Главные среди этих продуктов таковы:

NaF: для фторирования воды, консервации древесины, получения инсектицидов и фунгицидов, используется в качестве флюса; применяется также для удаления HF из газообразного F_2 в процессах его получения и очистки.

SnF_2: в зубной пасте для предотвращения кариеса зубов.

HBF_4(aq) и фторобораты металлов: электрохимические покрытия на металлах, катализаторы, флюсы в металлургических процессах и для обработки поверхностей.

H_2SiF_6 и соответствующие соли: фторирование воды, производство стекла и керамики, обработка металлических руд.

Высокая коррозионная способность HF и водного раствора фтороводородной кислоты уже отмечалась (с. 142, 147), как и необходимость исключительной осторожности при работе с нею. Характерная особенность ожогов фтороводородной кислотой — медленное начало раздражающего действия, повреждения характерного белого цвета, которые весьма болезненны. Сильное действие HF на кожу связано с дегидратацией, низким pH и специфическим токсическим действием высокой концентрации фторид-ионов: они удаляют катионы кальция из тканей в виде нерастворимого CaF_2, что замедляет лечение, помимо связывания Ca^{2+}, возникает относительный избыток K^+ внутри тканей, поэтому происходит стимуляция нервов. Обработка таких ожогов включает промывание водой по крайней мере в течение 15 минут, после чего следует а) погрузить место ожога в холодный раствор $MgSO_4$ (или наложить влажный компресс того же состава), или б) сделать подкожную инъекцию 10%-ного раствора глюконата кальция (который быстро избавляет от боли), или в) провести хирургическое лечение ожога [4]. Обращаться к врачу необходимо, даже если ожог кажется легким, поскольку могут медленно развиться более серьезные симптомы травмы.

HI чаще получают по реакции I_2 с сероводородом или гидразином, например:

$$2I_2 + N_2H_4 \xrightarrow{H_2O} 4HI + N_2 \text{ (количественно)}$$

Восстановление исходного галогена красным фосфором и обработка водой — удобный лабораторный способ получения как HBr, так и HI:

$$2P + 6H_2O + 3X_2 \longrightarrow 6HX + 2H_3PO_3$$

$$H_3PO_3 + H_2O + Br_2 \longrightarrow 2HBr + H_3PO_4$$

Быстрая реакция 1,2,3,4-тетрагидронафталина (тетралина) с Br_2 при 20 °С представляет собой другой способ получения небольшого количества бромоводорода, хотя превращению в HBr подвергается только половина брома, вторая половина теряется при бромировании тетралина:

$$C_{10}H_{12} + 4Br_2 \longrightarrow 4HBr + C_{10}H_8Br_4$$

Действие концентрированной H_2SO_4 на бромиды или иодиды металлов (аналогично сульфатному процессу для HCl) вызывает заметное окисление получаемого HX, но это исключается при использовании вместо H_2SO_4 концентрированной H_3PO_4. Другой путь — дегидратация водных растворов галогеноводородных кислот с помощью P_2O_5. Получение DBr и DI ведут действием D_2O на PBr_3 или PI_3 соответственно.

Безводный HBr поступает в продажу в баллонах емкостью 6,8 кг и 68 кг под его собственным давлением пара (24 атм при 25 °С) и малолитражных баллонах (емкостью 450 г). Его основное применение в промышленности — получение неорганических бромидов и синтез алкилбромидов как из спиртов, так и по реакции присоединения к алкенам. Бромоводород также служит катализатором многочисленных органических реакций. Водный раствор HBr (48% и 62%) — это едкая светло-желтая жидкость, которую перевозят в бочках или больших автоцистернах (15 тыс. л или 38 тыс. л).

Иодоводород используют только в лабораториях, в различных реакциях иодирования (малолитраж-

Дополнение 17.3. Промышленное получение и применение хлороводорода [35]

Мировое производство HCl составляет порядка 10 млн т ежегодно, что делает это вещество одним из первых по объему получения среди всех химических продуктов. Для получения больших количеств HCl используют четыре главных процесса; выбор диктует доступность исходного сырья, потребность в побочных продуктах или простота и доступность получения HCl как побочного продукта комплексной технологии.

1. Классический сульфатный метод, введенный вместе с процессом Леблана в конце XVIII в., все еще используется для получения HCl в тех случаях, когда минеральное сырье (каменная соль) доступно по цене (как в Чешире, Великобритания). Процесс эндотермический и протекает в две стадии:

$$NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{\sim 150\,°C} NaHSO_4 + HCl \text{ и } NaCl + NaHSO_4 \xrightarrow{540-600\,°C} Na_2SO_4 + HCl$$

2. Процесс Харгрейвса (конец XIX в.) — один из вариантов сульфатного процесса, где NaCl реагирует с газообразной смесью SO_2, воздуха и H_2O (т.е. «H_2SO_4») в самоподдерживающемся экзотермическом процессе:

$$2NaCl + SO_2 + {}^1/_2O_2 + H_2O \xrightarrow{430-450\,°C} Na_2SO_4 + 2HCl$$

Экономическая эффективность здесь также определяется доступностью каменной соли или потребностью в получаемом Na_2SO_4 в производстве бумаги и стекловарении.

3. Прямой синтез HCl сжиганием водорода в хлоре предпочтителен, когда требуется получить HCl высокой чистоты. Реакция высокоэкзотермическая (~92 кДж на моль HCl) и требует горелок особой конструкции и абсорбционных систем.

4. В настоящее время более 90% хлороводорода, получаемого в США, — это побочный продукт многотоннажного органического синтеза (с. 148). Там, где нефтехимическая промышленность менее развита, этот источник HCl соответственно меньше. Получаемый этим способом «сырой» хлороводород загрязнен примесями непрореагировавшего Cl_2, органических и хлорорганических веществ и твердых частиц (катализатор и т. п.); все они должны быть удалены.

Хлороводород, полученный как побочный продукт органического синтеза, потребляется в больших объемах, в первую очередь в процессах оксохлорирования для получения винилхлорида и хлорированных растворителей или для производства магния (т. 1, с. 112). Объемы производства громадны; например, только в США в 1993 г. получено 5,2 млн т HCl. Газообразный HCl для промышленных целей без затруднений транспортируют по стальному трубопроводу, в автоцистернах или на трейлерах. Его также хранят в баллонах разного размера, в лабораторных целях применяют малолитражные баллоны емкостью 225 г. Потребление водного раствора хлороводородной (соляной) кислоты в 1993 г. составило 1,57 млн т (в пересчете на 100%-ную концентрацию).

Промышленное применение газообразного HCl для производства неорганических химикатов включает получение безводного NH_4Cl прямым взаимодействием с NH_3 и синтез безводных хлоридов металлов реакцией с соответствующими карбидами, нитридами, оксидами или непосредственно со свободными металлами, например:

$$SiC \xrightarrow[\text{(катализатор } NiCl_2)]{HCl,\ 700\,°C} SiCl_4$$

$$MN_y \xrightarrow{HCl,\ \text{нагрев}} MCl_x \text{ (чистый) (Ti, Zr, Hf; Nb, Ta; Cr, Mo, W и т.д.)}$$

$$MO + 2HCl \longrightarrow MCl_z + H_2O \text{ (особенно для удаления примесей и следов влаги)}$$

$$Al + 3HCl \longrightarrow AlCl_3 + {}^3/_2H_2$$

В промышленности HCl также используют для получения ClO_2 (с. 193):

$$NaClO_3 + 2HCl \longrightarrow ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + NaCl + H_2O$$

Эта реакция протекает в присутствии катализаторов — различных солей титана, марганца, палладия и серебра, которые способствуют образованию ClO_2; в противном случае идет реакция

$$NaClO_3 + 6HCl \longrightarrow 3Cl_2 + NaCl + 3H_2O$$

Хлороводород также применяется при получении Al_2O_3 (т. 1, с. 231) и TiO_2 (с. 299), при выделении магния из морской воды (т. 1, с. 112), во многих экстракционных процессах выделения и очистки металлов, таких как Ge, Sn, V, Mn, Ta, W и Ra.

Хлороводородная (соляная) кислота также производится в огромном количестве (например, в 1993 г. в США — 1,57 млн т). Большая часть этого количества расходуется на месте производства, преимущественно для подкисления растворов солей перед электролизом в процессах получения хлора. Наиболее высок спрос на хлороводородную кислоту для травления стали и других металлов с целью удаления с их поверхности слоя оксидов, а также для обессеривания нефти. Хлороводородную кислоту также используют для поддержания pH (нейтрализация стоков и т.п.), очистки и дубления кожи, при обогащении руды, для коагуляции латексов, получения анилина из нитробензола для полупродуктов в синтезе красителей. Получение желатина требует большого количества хлороводородной кислоты для разложения костей, используемых в качестве сырья; здесь применяется кислота высокой чистоты, поскольку желатин используется в пищевых продуктах. Другие продовольственные области применения HCl — гидролиз крахмала до глюкозы, протекающий под давлением: хлороводородная кис-

лота в небольшой концентрации служит катализатором этого процесса и широко используется для получения «кленового сиропа» из кукурузного крахмала. При высокой концентрации HCl древесина (лигнин) также может быть превращена в глюкозу.

Других областей применения HCl бесчисленное множество, начиная от очистки кварцевого песка в керамическом производстве и рафинирования масел, жиров и смазок — до получения хлоропренового каучука, поливинилхлоридного пластика, промышленных растворителей, полупродуктов органического синтеза, вискозного искусственного шелка и штапельного волокна, при мокрой обработке текстиля (где хлороводородная кислота используется как реактив, нейтрализующий избыток щелочи и удаляющий металлические и иные загрязнения).

ные баллоны вмещают 400 г HI). В продажу поступает водный раствор с содержанием HI 40–55 мас.% — иодоводородная кислота (в азеотропной смеси с водой содержится 56,9% HI, с. 164). Такие растворы термодинамически более устойчивы, чем чистый HI, ввиду высокой отрицательной свободной энергии растворения.

Физические свойства галогеноводородов

Фтороводород — бесцветная летучая жидкость, в газовой фазе присутствуют олигомерные молекулы состава $(HF)_x$, образованные за счет водородных связей; в то же время более тяжелые HX при комнатной температуре представляют собой бесцветные двухатомные газы. Некоторые молекулярные и физические свойства приведены в табл. 17.10. Роль водородных связей в том, что HF имеет низкое давление пара, широкий интервал существования жидкой фазы и высокую диэлектрическую проницаемость, уже обсуждалась ранее (т. 1, с. 58–60). Отметим также, что вязкость жидкого HF меньше вязкости воды (и, разумеется, любого другого жидкого галогеноводорода HX), что может быть обусловлено отсутствием трехмерной сетки водородных связей, такой как в H_2O, H_2SO_4, H_3PO_4 и т.п. Однако следует помнить, что вязкость HF измерена при 0 °С, т.е. на 80 °С выше температуры плавления и на 20 °С ниже температуры кипения; более корректно сравнение вязкости HF при –62,5 °С (т.е. на 19 °С выше температуры плавления), равной 0,772 сантипуаз, с вязкостью воды при 20 °С,

Таблица 17.10. Физические свойства галогеноводородов

Свойство	HF	HCl	HBr	HI
Т. пл., °С	−83,5	−114,2	−88,6	−51,0
Т. кип., °С	19,5[а]	−85,1	−67,1	−35,1
Интервал существования жидкой фазы (1 атм), °С	103,0	29,1	21,5	15,9
Плотность (темпер., °С), г · см$^{-3}$	1,002 (0 °С)[б]	1,187 (−114 °С)	2,603 (−84 °С)	2,85 (−47 °С)
Вязкость (темпер., °С), сантипуаз	0,256 (0°С)	0,51 (−95°С)	0,83 (−67°С)	1,35 (−35,4°С)
Диэлектрическая проницаемость ε	83,6 (0°С)[в]	9,28 (−95°С)	7,0 (−85°С)	3,39(−50 °С)
Удельная электропроводность (темпер., °С), Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$	~10^{-6} (0°С)	~10^{-9} (−85°С)	~10^{-9} (−85°С)	~10^{10} (−50°С)
$\Delta H_{обр}$°(298 К), кДж · моль$^{-1}$	−271,12	−92,31	−36,40	26,48
$\Delta G_{обр}$°(298 К), кДж · моль$^{-1}$	−273,22	−95,30	−53,45	1,72
$S°$ (298 К), Дж · моль$^{-1}$ · К$^{-1}$	173,67	186,80	198,59	206,48
$\Delta H_{дис}$ (H–X), кДж · моль$^{-1}$	573,98	431,62	362,50	294,58
r_e(H–X), нм	0,0917	0,1274	0,1414	0,1609
Частота колебаний ω_e, см$^{-1}$	4138,33	2990,94 (для $H^{35}Cl$) 2988,48 (для $H^{37}Cl$)	2649,65	2309,53
Дипольный момент μ, Д	1,86	1,11	0,788	0,382

[а] Давление пара HF 363,8 мм рт. ст. (48,50 кПа) при 0 °С
[б] Плотность жидкого HF 1,23 г · см$^{-3}$.
[в] Диэлектрическая проницаемость ε для HF при –73 °С равна 175.

равной 1,00 сантипуаз. Водородные связи ответственны также за ассоциацию молекул HF в газовой фазе: относительная (по водороду) плотность пара над жидким HF достигает максимального значения ~86 при –34 °C. При атмосферном давлении эта величина уменьшается от 58 при 25 °C до 20,6 при 80 °C (предельное значение плотности пара мономерного HF равно 20,0063/2,0159 = 9,924). Эти результаты, а также данные ИК-спектроскопии и электронографии показывают, что в газообразном HF имеется равновесная смесь мономера и циклического гексамера, хотя при некоторых условиях (температура, давление) могут существовать и цепочечные димеры:

$$6HF \rightleftharpoons (HF)_6; \quad 2HF \rightleftharpoons (HF)_2$$

В кристаллической структуре HF присутствуют плоские зигзагообразные полимерные цепи с расстоянием F–H···F 0,249 нм и углом при атоме F 120,1°.

Другие галогеноводороды не ассоциированы в газовой или жидкой фазе, но в низкотемпературных кристаллических формах HCl и HBr присутствуют образованные слабыми водородными связями зигзагообразные цепочки, аналогичные цепочкам в твердом HF. Повышение температуры частично разрушает эти цепочки.

Стандартные энтальнпии образования $H^\circ_{обр}$ газообразных HX быстро убывают с ростом молекулярной массы, и HI — эндотермическое соединение. Очень маленькое (и положительное) значение стандартной свободной энергии образования $\Delta G^\circ_{обр}$ для HI указывает, что в равновесных условиях при обычных температуре и давлении это соединение в значительной степени диссоциирует. Однако в отсутствие катализатора диссоциация протекает медленно. Энергия диссоциации связей HX демонстрирует ту же закономерность, понижаясь от очень большого значения (574 кДж · моль$^{-1}$) для HF до почти вдвое меньшего (295 кДж · моль$^{-1}$) для HI.

Химические свойства галогеноводородов

Безводные HX — энергичные реагенты с разнообразными свойствами, способные к галогенированию металлов, неметаллов, гидридов, оксидов и соединений многих других классов; хотя из-за кинетических затруднений термодинамически возможные реакции не всегда протекают в отсутствие катализаторов, без термического или фотолитического возбуждения. Например [36], реакции газообразных HX с простыми веществами (M) в соответствии с уравнением

$$M + nHX = MX_n + {}^1/_2 nH_2$$

термодинамически благоприятны при условии, что ΔG реакции [т.е. $\Delta G^\circ_{обр}(MX_n) - n\Delta G^\circ_{обр}(HX, г)$] отрицательно.

Из данных, приведеных в табл. 17.10, следует, что простое вещество M может окисляться до галогенида MX_n, если:

$\Delta G^\circ_{обр}(MF_n) < -274n$ кДж · моль$^{-1}$ в случае фторида

$\Delta G^\circ_{обр}(MCl_n) < -96n$ кДж · моль$^{-1}$ в случае хлорида

$\Delta G^\circ_{обр}(MBr_n) < -54n$ кДж · моль$^{-1}$ в случае бромида

$\Delta G^\circ_{обр}(MI_n) < \sim 0$ кДж · моль$^{-1}$ в случае иодида

Используя справочные данные о свободной энергии образования, легко понять, что большинство металлов будет реагировать с HX. Более того, во многих случаях (реакции с щелочными, щелочноземельными металлами, Zn, Al и элементами ряда лантанидов) такие реакции сильно экзотермичны. Очевидно также, что Ag будет реагировать с HCl, HBr и HI, но не с HF, а Cu превращается в CuF_2 под действием HF, но не дает CuX_2 с другими HX. Железо должно давать $FeCl_3$, но на практике реакция протекает только до $FeCl_2$. Получение TiX_4 возможно, но только при высоких температурах. Реакции кремния с образованием SiX_4 могут протекать для X = F, Cl, Br, но только HF реагирует с Si при комнатной температуре. Реакция мышьяка с HF с образованием AsF_3 термодинамически благоприятна, но с другими HX — нет. Аналогичным образом, хотя и по более сложным схемам, можно определить, протекают ли реакции HX с оксидами, другими галогенидами, гидридами и т. д.

Фтороводород смешивается с водой в любых соотношениях, а фазовая диаграмма (рис. 17.4, *а*) показывает наличие трех соединений: $H_2O \cdot HF$ (т. пл. –35,5 °C), $H_2O \cdot 2HF$ (т. пл. –75,5 °C) и $H_2O \cdot 4HF$ (т. пл. –100,4 °C, т.е. на 17 °C ниже, чем для чистого HF). Недавние рентгеноструктурные исследования подтвердили предположения о том, что эти соединения лучше всего описывать как соли оксония с водородной связью, а именно: $[H_3O]F$, $[H_3O][HF_2]$ и $[H_3O][H_3F_4]$ с тремя очень прочными водородными связями от катиона оксония и средним расстоянием O···F 0,2467; 0,2502 и 0,2536 нм соответственно [37]. Последующие низкотемпературные исследования кристаллической

структуры $Me_4NF \cdot 5HF$ (температура разложения −76 °С) показали присутствие иона $H_5F_6^-$, т.е. $[(FH)_2FHF(HF)_2]^-$, с четырьмя концевыми связями F–H···F длиной 0,2484 нм и очень прочной центральной связью F–H···F (0,2266 нм). Идентифицировано также соединение $Me_4NF \cdot 7HF$ (температура разложения −110 °С) [38]. В кристаллической структуре дигидрата фторида трис(этилендиамин)цинка(II) был обнаружен кластерный фрагмент $[F_2(H_2O)_2]^{2-}$ с прочными водородными связями, который имеет ромбовидную циклическую структуру $\overline{F \cdots HOH \cdots F \cdots HOH \cdots}^{2-}$ с расстояниями O–H···F 0,2586 и 0,2679 нм и расстояниями между несвязанными атомами поперек ромба 0,335 нм для O···O и 0,406 нм для F···F [39]. Такие водородные связи хорошо согласуются с наблюдением, которое иначе трудно объяснить, а именно: в отличие от других галогеноводородных кислот, исключительно сильных, фтороводород в водном растворе — весьма слабая кислота. Действительно, поведение таких растворов примечательно тем, что константа диссоциации (рассчитываемая по результатам измерения электропроводности) непрерывно *уменьшается* с разбавлением. Детальные исследования выявили два преобладающих равновесия [40]:

$$H_2O + HF \longrightarrow [(H_3O)^+F^-] \rightleftharpoons [H_3O]^+(aq) + F^-(aq); \quad pK_a\ 2{,}95$$

$$F^-(aq) + HF \rightleftharpoons HF_2^-(aq); \qquad K_2 = \frac{[HF_2^-]}{[HF][F^-]}$$

Константа диссоциации для первого процесса составляет при 25 °С всего $1{,}1 \cdot 10^{-3}$, это отвечает $pK_a = 2{,}95$ и указывает на весьма низкую концентрацию катионов водорода (для сравнения: у $CH_2ClCOOH$ $pK_a = 2{,}85$). Это результат присутствия ионных пар $[(H_3O)^+F^-]$, объединенных прочными водородными связями. Напротив, значение $K_2 = 2{,}6 \cdot 10^{-1}$ ($pK_2 = 0{,}58$) указывает на то, что заметное число фторид-ионов в растворе координировано HF с образованием HF_2^- а не молекулами H_2O, несмотря на то что концентрация молекул воды намного выше.

В системе $HCl–H_2O$ также существуют многочисленные гидраты (рис. 17.4,*б*), например $HCl \cdot H_2O$ (т. пл. −15,4 °С), $HCl \cdot 2H_2O$ (т. пл. −17,7 °С), $HCl \cdot 3H_2O$ (т. пл. −24,9 °С), $HCl \cdot 4H_2O$ и $HCl \cdot 6H_2O$ (т. пл. −70 °С). Система отличается от предыдущей ($HF–H_2O$) не только стехиометрией гидратов, но также разделением на две жидкие фазы при содержании HCl выше, чем 1 : 1. Из-за слабости водородной связи O–H···Cl для полной ионной диссоциации очень мало препятствий, и в водных растворах HCl (а также HBr и HI) является сильной кислотой. Приблизительное значение pK_a составляет −7 для HCl, −9 для HBr и −10 для HI. Систе-

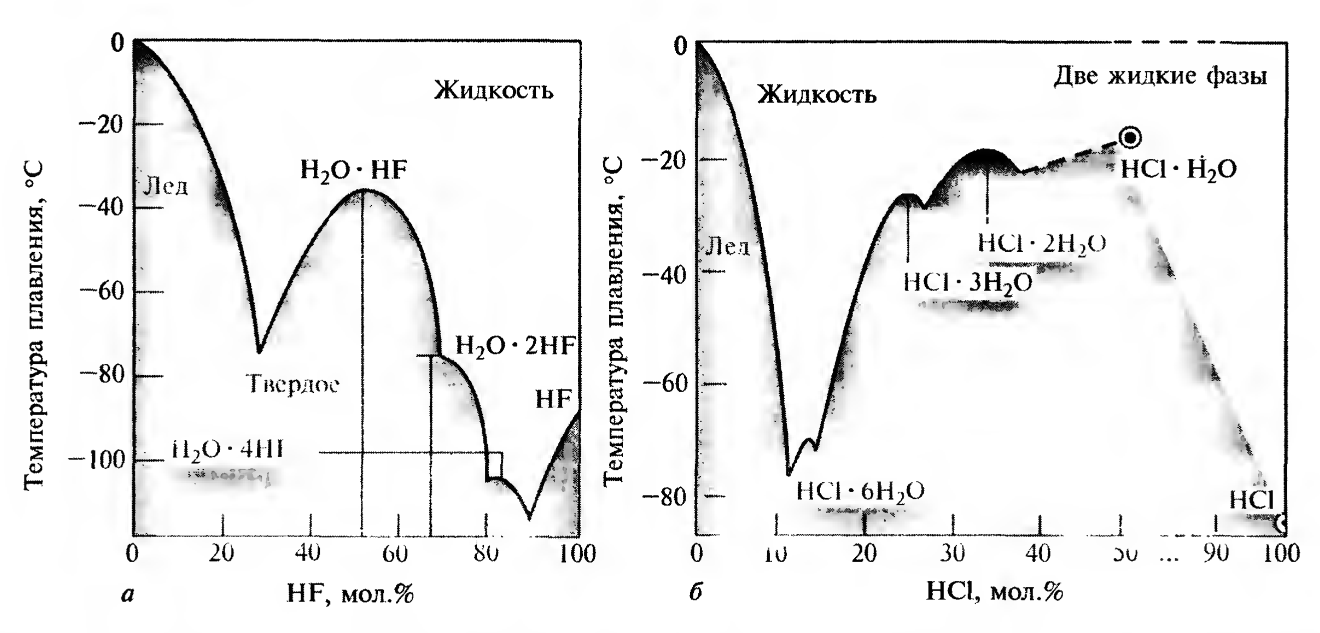


Рис. 17.4. Фазовые диаграммы для систем $HF–H_2O$ (*а*) и $HCl–H_2O$ (*б*). Следует отметить, что для фтороводородной кислоты все сольваты содержат 1 или более молекул HF на молекулу H_2O, в то время как для хлороводородной кислоты сольваты содержат меньше 1 молекулы HCl на 1 молекулу H_2O. Причина в том, что водородные связи в F–H···F и F–H···O прочнее, чем O–H···O, в то время как Cl–H···Cl и Cl–H···O — *слабее*, чем O–H···O. Соответственно сольваты в первой системе имеют кристаллические структуры $[H_3O]^+F^-$, $[H_3O]^+[HF_2]^-$ и $[H_3O]^+[H_3F_4]^-$, тогда как во второй — $[H_3O]^+Cl^-$, $[H_5O_2]^+Cl^-$ и $[H_5O_2]^+Cl^- \cdot H_2O$. Структуры сольватов $HCl \cdot 6H_2O$ и метастабильного $HCl \cdot 4H_2O$ не изучены

мы $HBr–H_2O$ и $HI–H_2O$ также дают две несмешиваемые фазы при высоких концентрациях HX и имеют многочисленные гидраты, которые включают гидратированные катионы оксония:

$HBr \cdot H_2O$: устойчив (под давлением) между −3,3 и −15,5 °C; $[H_3O]^+Br^-$

$HBr \cdot 2H_2O$: т. пл. −11,3 °C; преимущественно $[H_5O_2]^+Br^-$, т.е. $[(H_2O)_2H]^+Br^-$

$HBr \cdot 3H_2O$: разлагается при −47,9 °C; структура не изучена

$HBr \cdot 4H_2O$: т. пл. −55,8 °C; $\{[(H_2O)_3H]^+[(H_2O)_4H]^+(Br^-)_2 \cdot H_2O\}$ (т. 1, с. 586)

$HBr \cdot 6H_2O$: разлагается при −88,2 °C

Судя по фазовой диаграмме, соединение $HI \cdot H_2O$ не существует как устойчивый гидрат, однако колебательные спектры замороженных растворов данного состава указывают на присутствие $[H_3O]^+I^-$. Установлено, что высшие гидраты имеют состав $HI \cdot 2H_2O$ (т. пл. ~−43 °C), $HI \cdot 3H_2O$ (т. пл. около −48 °C) и $HI \cdot 4H_2O$ (т. пл. −36,5 °C).

Не только равновесия твердая фаза — жидкая фаза в системах $HX–H_2O$ демонстрируют интересные особенности, то же относится к равновесиям жидкость — газ. Когда разбавленные водные растворы HX нагревают до кипения, концентрация HX в парах меньше, чем в жидкой фазе, так что жидкость становится все более концентрированной, а температура кипения растет вплоть до точки, в которой жидкость имеет тот же состав, что газовая фаза; поэтому жидкость в этой точке кипит и испаряется без изменения состава и при постоянной температуре. Такая смесь называется азеотропной (от греч. α — без, ζειη — кипеть, τροπη — изменение). Это явление проиллюстрировано диаграммами для HF и HCl на рис. 17.5.

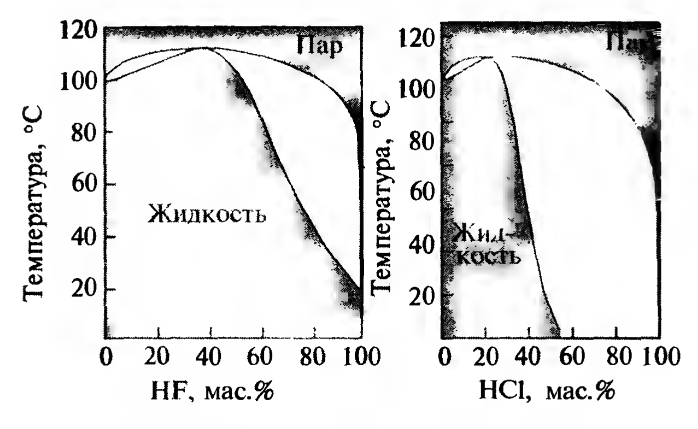


Рис. 17.5. Фазовое равновесие жидкость–газ для систем $HF–H_2O$ и $HCl–H_2O$, показано образование азеотропной смеси с максимумом температуры кипения (см. текст)

Наоборот, когда кипят более концентрированные водные растворы, концентрация HX в парах больше, чем в жидкой фазе, которая становится все более разбавленной при перегонке — вплоть до того момента, когда она достигает состава азеотропной смеси, далее перегонка идет без изменения состава и при постоянной температуре. Температуры кипения и составы азеотропных смесей (при атмосферном давлении) приведены ниже вместе с плотностью таких смесей при 25 °C:

Азеотропная смесь	HF–вода	HCl–вода	HBr–вода	HI–вода
Т. кип. (1 атм), °C	112	108,58	124,3	126,7
Содержание, г (HX) в 100 г р-ра	38	20,22	47,63	56,7
Плотность (25 °C), $г \cdot см^{-3}$	1,138	1,096	1,482	1,708

Конечно, и температура кипения, и состав азеотропных смесей меняются с изменением давления, как это показано ниже для хлороводородной кислоты (1 мм рт. ст. = 0,1333 кПа):

Давление, мм рт. ст.	50	250	500	700
Т. кип., °C	48,72	81,21	97,58	106,42
Содержание, г (HX) в 100 г р-ра	23,42	21,88	20,92	20,36
Плотность (25 °C), $г \cdot см^{-3}$	1,112	1,104	1,099	1,097
Давление, мм рт. ст.	**760**	800	1000	1200
Т. кип., °C	**108,58**	110,01	116,19	122,98
Содержание, г (HX) в 100 г р-ра	**20,222**	20,16	19,73	19,36
Плотность (25 °C), $г \cdot см^{-3}$	**1,0959**	$1,095_5$	1,093	$1,091_5$

Существование таких азеотропных смесей, естественно, ограничивает концентрацию, до которой можно довести водные растворы HX путем выпаривания. Однако они позволяют получать растворы точно известной концентрации; в случае хлороводородной кислоты азеотропная смесь особенно устойчива в течение длительного времени и находит широкое применение в аналитической химии.

Галогеноводороды как неводные растворители

Огромное значение жидкого NH_3 как неводного растворителя (т. 1, с. 397) послужило стимулом к активному изучению поведения другого соседа воды в периодической системе, а именно HF [36, 41–44]. Ранее исследованиям препятствовала агрессив-

ность безводного HF по отношению к стеклу и кварцу, но сейчас можно без затруднений работать с фтороводородом, используя фторированные пластики, такие, как политетрафторэтилен (фторопласт-4). Автодиссоциация данного растворителя, о которой свидетельствует остаточная электропроводность высокочистого HF, может быть представлена как $HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$; однако поскольку оба иона сольватированы, чаще представляют это равновесие как

$$3HF \rightleftharpoons H_2F^+ + HF_2^-$$

По данным, полученным при 0 °С, фторид-ионы сообщают раствору аномально высокую электропроводность λ_∞:

Ион	Na^+	K^+	H_2F^+	BF_4^-	SbF_6^-	HF_2^-
λ_∞, $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$	117	117	79	183	196	273

Поскольку удельная электропроводность чистого HF равна примерно 10^{-6} $Ом \cdot см^2$ при 0 °С, значит, концентрации H_2F^+ и HF_2^- равны примерно $2{,}9 \cdot 10^{-6}$ $моль \cdot л^{-1}$, а ионное произведение для жидкого HF составляет около $8 \cdot 10^{-12}$ (для сравнения: $\sim 10^{-33}$ для NH_3 и $\sim 10^{-14}$ для H_2O).

Высокая диэлектрическая проницаемость, низкая вязкость и большой интервал существования жидкого состояния делают HF отличным растворителем для целого ряда соединений. В то время как большинство неорганических фторидов при растворении дают фторид-ионы (см. следующий раздел), некоторые растворяемые вещества не подвергаются ионизации, например XeF_2, SO_2, HSO_3F, SF_6 и MF_6 (M = Mo, W, U, Re и Os). Вероятно, без ионизации растворяются также VF_5 и ReF_7. Возможно, еще удивительнее, что жидкий HF в настоящее время активно используется в биохимических исследованиях: углеводы, аминокислоты и белки растворяются легко, часто лишь с незначительными химическими последствиями. В частности, сложные органические соединения, которые потенциально способны отщеплять воду (например, целлюлоза, эфиры сахаров и т.п.), обычно растворяются без дегидратации. Подобным образом ведут себя глобулярные белки и многие фибриллярные белки, нерастворимые в воде, такие как фиброин шелка. Эти растворы весьма устойчивы: например, гормоны инсулин и адренокортикотропин после двухчасового выдерживания в HF при 0 °С сохраняют свою биологическую активность.

Многие ионные фториды металлов M^I, M^{II} и M^{III} растворяются в HF с образованием растворов с высокой электропроводностью, обусловленной полной диссоциацией. Растворимость некоторых фторидов приведена в табл. 17.11. Эти данные показывают закономерное увеличение растворимости с ростом ионного радиуса щелочных и щелочноземельных металлов и закономерное снижение растворимости с ростом ионного заряда в ряду $MF > MF_2 > MF_3$. Это ярко иллюстрируют данные для AgF, который в 155 раз более растворим, чем AgF_2, и для TlF, который более чем в 7000 раз лучше растворим, чем TlF_3.

Если растворяемое вещество не относится к фторидам, часто наблюдается сольволиз. Так, хлориды, бромиды и иодиды дают соответствующие фториды, выделяя HX, фториды образуются также из оксидов, гидроксидов, карбонатов и сульфитов. Фактически это отличный способ синтеза безводных фторидов металлов, который эффективно используется для получения TiF_4, ZrF_4, UF_4, SnF_4, VOF_3, VF_3, NbF_5, TaF_5, SbF_5, MoO_2F_2 и т.д. (Однако отметим, что AgCl, $PdCl_2$, $PtCl_4$ и Au_2Cl_6 представляют собой исключения [42].) Слабее выражен сольволиз сульфатов, фосфатов и некоторых других оксоанионов. Например, тщательное криоскопическое исследование растворов K_2SO_4 в HF (около –84 °С) дает для числа частиц растворенного вещества значение $\nu = 5$, но возрастает до 6, когда ведут определение понижения давления пара при 0 °С. Эти наблюдения можно объяснить, если при более низкой температуре образуется неионизированная H_2SO_4, а при повышении температуры идет сольволиз с образованием HSO_3F:

$$K_2SO_4 + 4HF \xrightarrow{-80°C} 2K^+ + 2HF_2^- + H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + 3HF \xrightarrow{0°C} H_3O^+ + HSO_3F + HF_2^-$$

В подтверждение этого вывода спектры ЯМР ^{19}F растворов при 0 °С показали присутствие HSO_3F, а отдельные криоскопические исследования чистой H_2SO_4 как единственного растворенного вещества дали значения ν, близкие к 1.

Как было показано спектроскопией ЯМР ^{19}F и ^{31}P, сольволиз фосфорных кислот в системе HF–P_2O_5–H_2O последовательно дает H_2PO_3F, HPO_2F_2 и $H_3O^+PF_6^-$. Изучение спектров комбинационного рассеяния показало, что сольволиз KNO_3 протекает в соответствии с уравнением

$$KNO_3 + 6HF \longrightarrow K^+ + NO_2^+ + H_3O^+ + 3HF_2^-$$

Перманганаты и хроматы в HF подвергаются сольволизу с образованием фторид-оксидов MnO_3F и CrO_2F_2.

Кислотно-оснóвные реакции в безводном HF изучены достаточно подробно. В соответствии с теорией Брёнстеда следует ожидать, что очень не-

Таблица 17.11. Растворимость некоторых фторидов металлов в безводном HF (г/100 г HF при 12 °C, если не указаны другие условия)

LiF 10,3	NaF (11 °C) 30,1	NH_4F (17 °C) 32,6	KF (8 °C) 36,5	RbF (20 °C) 110	CsF (10 °C) 199	**AgF** **83,2**	**TlF** **580**
Hg_2F_2 0,87	BeF_2 (11 °C) 0,015	MgF_2 0,025	CaF_2 0,817	SrF_2 14,83	BaF_2 5.60	**AgF_2** **0,54**	CuF_2 0,0010
HgF_2 0,54	CdF_2 (14 °C) 0,201	ZnF_2 (14 °C) 0,024	CrF_2 (14 °C) 0,036	FeF_2 0,006	NiF_2 0,037	PbF_2 2,62	
AlF_3 0,002	CeF_3 0,043	**TlF_3** **0,081**	MnF_3 0,164	FeF_3 0,008	CoF_3 0,257	SbF_3 0,536	BiF_3 0,010

многие (если таковые вообще найдутся) из кислот будут достаточно сильными донорами протонов, чтобы протонировать такой сильный донор протонов, как HF (т. 1, с. 57); это подтверждается на практике. Напротив, HF может протонировать многие основания Брёнстеда, особенно воду, спирты, карбоновые кислоты и другие органические соединения, имеющие одну или несколько неподеленных электронных пар на атомах O, N и т.п.:

$$H_2O + 2HF \rightleftharpoons H_3O^+ + HF_2^-$$

$$RCH_2OH + 2HF \longrightarrow RCH_2OH_2^+ + HF_2^-$$

$$RCO_2H + 2HF \longrightarrow RC(OH)_2^+ + HF_2^-$$

С другой стороны, в соответствии с теорией Льюиса, кислоты являются акцепторами фторид-ионов. Главные примеры — AsF_5 и SbF_5 (которые дают MF_6^-) и в меньшей степени BF_3, который превращается в BF_4^-. Льюисовские основания (доноры фторид-ионов) очень разнообразны, например XeF_6, SF_4, ClF_3 и BrF_3:

$$MF_n + HF \longrightarrow MF_{n-1}^+ + HF_2^-$$

Такие растворы часто можно «нейтрализовать» путем титрования подходящими льюисовскими кислотами, например:

$$BrF_2^+HF_2^- + H_2F^+SbF_6^- \longrightarrow BrF_2^+SbF_6^- + 3HF$$

Окислительно-восстановительные процессы в среде HF образуют особенно важную группу реакций, находящих применение в промышленности. Стандартные электродные потенциалы E° (M^{n+}/M) в HF меняются по ряду M так же, как в воде, хотя значения в этих двух группах данных могут отличаться на ±0,2 В. Первые примеры подобных процессов показали, что CrF_2 и UF_4 восстанавливают HF до H_2, в то время как VCl_2 дает VF_3, 2HCl и H_2. Особое значение имеет очень высокий потенциал, необходимый для анодного окисления F^- в HF:

$$F^- \rightleftharpoons {}^1/_2F_2 + e^-;\ E^\circ\ (F_2/2F^-) = 2{,}71\ \text{В при } 0\ °C$$

Этим обусловлено большое разнообразие процессов фторирования неорганических и органических соединений, достигаемое электрохимическим путем. Например, получение NH_2F, NHF_2 и NF_3 электролизом раствора NH_4F в жидком HF представляет собой единственный удобный способ синтеза этих соединений. Получение CF_3COOH тоже лучше всего происходит при электролизе раствора CH_3COOH в HF. Другие примеры анодного окисления в жидком HF таковы:

Реагент	Продукты	Реагент	Продукты
NH_4F	NF_3, NF_2H, NF_2H	NMe_3	$(CF_3)_3N$
H_2O	OF_2	$(MeCO)_2O$	CF_3COF
SCl_2, SF_4	SF_6	SMe_2, CS_2	CF_3SF_5, $(CF_3)_2SF_4$
$NaClO_4$	ClO_3F	MeCN	CF_3CN, $C_2F_5NF_2$

Другие галогеноводороды менее удобны в качестве растворителей, как и следовало ожидать по их физическим свойствам (с. 161), а именно: низким температурам кипения, узким интервалам жидкого состояния, низким диэлектрическим проницаемостям и незначительной автодиссоциации на ионы. Тем не менее они тоже привлекают внимание как для сравнения с HF, так и в качестве обладающей специфическими свойствами среды для препаративных работ [36, 45, 46]. В частности, низкая температура кипения и, соответственно, легкость удаления HX делает жидкие галогеноводороды удобной средой для получения BX_4^-, BF_3Cl^-, $B_2Cl_6^{2-}$, NO_2Cl, $Al_2Cl_7^-$, R_2SCl^+, $RSCl_2^+$, PCl_3Br^+, $Ni_2Cl_4(CO)_3$ (из тетракарбонилникеля и Cl_2) и $Ni(NO)_2Cl_2$ (из тетракарбонилникеля и NOCl). Растворимость веществ в HX (X — Cl, Br, I) обычно намного меньше, чем в HF; обычно растворимы только молекулярные соединения (например, NOCl, фенол и т. п.) или соли с небольшой энергией решетки (такие как галогениды тетраалкиламмония). Концентрации в растворе редко достигают 0,5 моль·$л^{-1}$ (т.е. 0,05 моль/100 г HF). Соединения, содержащие неподеленные пары электронов или π-связи (например, амины, фосфины, эфиры,

сульфиды, ароматические олефины, соединения со связями –C≡N, –N=N–, >C=O, >P=O и т. п.), легко протонируются. Особый интерес представляет протонирование фосфина в присутствии BX_3 с образованием $PH_4^+BCl_4^-$, $PH_4^+BF_3Cl^-$ и $PH_4^+BBr_4^-$. В этих условиях можно превратить $Fe(CO)_5$ в $[Fe(CO)_5H]^+$, а $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ — в $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)\cdot(CO)_2]_2H^+$. Установлено также протекание реакций сольволиза:

$$Ph_3SnCl + HCl \longrightarrow Ph_2SnCl_2 + PhH$$

$$Ph_3COH + 3HCl \longrightarrow Ph_3C^+HCl_2^- + H_3O^+Cl^-$$

Подобным образом идут реакции замещения лигандов и реакции окисления, например:

$$Me_4N^+HCl_2^- + BCl_3 \longrightarrow Me_4N^+BCl_4^- + HCl$$

$$PCl_3 + Cl_2 + HCl \longrightarrow PCl_4^+HCl_2^-$$

Важное значение имели работы, связанные с получением и изучением структуры ионов HX_2^- [36]. Как и ожидалось, эти ионы, образованные за счет водородной связи, значительно менее устойчивы, чем HF_2^-, хотя кристаллические соли всех трех анионов и анионов типа HXY^- (за исключением $HBrI^-$) были выделены с применением в качестве противоионов крупных катионов типа Cs^+ и NR_4^+ (R = Me, Et, Bu^n) (для более подробной информации см. с. 1313–1321 в [23]). Нейтронографические и рентгеноструктурные исследования позволяют предположить, что ион $[Cl\text{–}H\cdots Cl]^-$ может быть как центросимметричным, так и нецентросимметричным в зависимости от его окружения в кристаллической решетке. Пример второго типа демонстрирует межатомные расстояния 0,145 и 0,178 нм соответственно и валентный угол ~168° (расстояние Cl···Cl 0,3212 нм) [47].

17.2.2. Галогениды элементов

Бинарные галогениды элементов обладают разнообразной стехиометрией, структурными типами и свойствами, что чрезвычайно затрудняет их классификацию. Действительно, интерес к галогенидам как к классу химических соединений в немалой степени обусловлен их многочисленностью и большим разнообразием, а также тем обстоятельством, что для них выявлено очень мало примеров четко выраженных монотонных закономерностей, связывающих между соой предельные случаи. Так, среди фторидов мы видим OF_2 — одно из самых летучих известных молекулярных соединений (т. кип. –145 °C) — и CaF_2, который относится к числу наименее летучих «ионных» соединений (т. кип. 2513 °C). Между этими двумя крайними случаями (дискретными молекулами, с одной стороны, и трехмерной решеткой, с другой) находится непрерывный ряд олигомеров, полимеров и слоистых структур, которые могут быть или преимущественно ковалентными (например, ClF, $(MoF_5)_4$, $(CF_2)_\infty$, $(CF)_\infty$, т. 1, с. 273), или существенно ионными (Na^+F^-(г), $(SnF_2)_4$, $(BeF_2)_\infty$ (тип кварца), SnF_4, NaF(тв), или промежуточными по типу связи с вторичными взаимодействиями, усложняющими картину. Проблемы классификации бинарных соединений по преимущественному типу связывания или предельным структурным характеристикам уже встречались при рассмотрении гидридов (т. 1, с. 68), боридов (т. 1, с. 145), оксидов, сульфидов и т.д. Такое разнообразие и градации дополнительно усиливаются существованием четырех разных галогенов (F, Cl, Br, I) и возможностью многочисленных степеней окисления элементов, которые рассматриваются как партнеры галогенов в соединениях, например CrF_2, Cr_2F_5, CrF_3, CrF_4, CrF_5 и CrF_6 или S_2F_2, SF_2, SF_4, S_2F_{10} и SF_6.

Подробное обсуждение индивидуальных галогенидов дано при рассмотрении химических свойств конкретных элементов. Этот же раздел посвящен более общим свойствам галогенидов как класса соединений: общим способам получения, их структуре и характеру химической связи. По причинам, изложенным на с. 154, фториды отличаются от других галогенидов как по методам синтеза, так и по строению и типу связи. Например, фторид-ион — наименьший по размеру и наименее поляризуемый среди всех анионов, фториды часто кристаллизуются в трехмерных «ионных» структурах, типичных для оксидов. Напротив, хлорид-, бромид- и иодид-ионы крупнее и легче поляризуются, поэтому их соли часто образуют сходные слоистые или цепочечные структуры (ср. с сульфидами). В других главах и в некоторых дополнительных источниках [48–52] можно найти многочисленные примеры такой двойственности свойств галогенидов. В связи с этим удобнее сначала обсудить фториды, а затем все остальные галогениды.

Фториды

Известны бинарные фториды со стехиометрией от C_4F до IF_7 (и даже, возможно, XeF_8). Выбор методов синтеза основан на свойствах необходимого продукта [50, 53–57]. Если нет проблемы гидроли-

за, фториды получают из других галогенидов обменными реакциями в водном растворе либо взаимодействием фтороводородной кислоты и соответствующего оксида, гидроксида, карбоната или самого металла. В виде хорошо фильтруемых осадков выделяются следующие твердые негидратированные фториды: LiF, NaF, NH_4F; MgF_2, CaF_2, SrF_2; BaF_2, SnF_2, PbF_2; SbF_3. Газообразные SiF_4 и GeF_4 тоже можно получить действием раствора HF. Некоторые фториды выделяются в виде гидратов, которые можно легко термически дегидратировать, причем чтобы избежать гидролиза, дегидратацию ведут в атмосфере HF (за исключением фторидов одновалентных металлов). К этому ряду относятся соединения:

$KF \cdot 2H_2O$	$CuF_2 \cdot 4H_2O$	$AlF_3 \cdot H_2O$
$RbF \cdot 3H_2O$	$ZnF_2 \cdot 4H_2O$	$GaF_3 \cdot 3H_2O$
$CsF \cdot 1^1/_2 H_2O$	$CdF_2 \cdot 4H_2O$	$InF_3 \cdot 3H_2O$
$TlF \cdot 2HF \cdot {}^1/_2H_2O$	$HgF_2 \cdot 2H_2O$	$LnF_3 \cdot xH_2O$ (Ln — лантаниды)
$AgF \cdot 4H_2O$	$MF_2 \cdot 6H_2O$ (M = Fe, Co, Ni)	

Напротив, $BeF_2 \cdot xH_2O$, $TiF_4 \cdot 2H_2O$ и $ThF_4 \cdot 4H_2O$ нельзя дегидратировать без гидролиза.

Проблему гидролиза можно успешно преодолеть путем прямого взаимодействия безводного HF с металлом (или хлоридом); так получают дифториды для Zn, Cd, Ge, Sn, Mn, Fe, Co, Ni; трифториды для Ga, In, Ti и лантанидов; тетрафториды для Ti, Zr, Hf, Th, U, пентафториды для Nb и Ta. Однако для синтеза многих высших фторидов требуется более агрессивный фторирующих агент или даже сам F_2. Типичные фториды, получаемые окислительным фторированием с помощью F_2, таковы:

дифториды:	для Ag, Xe
трифториды:	для Cl, Br, Mn, Co
тетрафториды:	для Sn, Pb, Kr, Xe, Mo, Mn, Ce, Am, Cm
пентафториды:	для As, Sb, Bi, Br, I, V, Nb, Ta, Mo
гексафториды:	для S, Se, Te, Xe, Mo, W, Tc, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, U, Np, Pu
гептафториды:	для I, Re
октафториды:	вероятно, для Xe

Применение F_2 для синтеза фторидов по возможности стараются исключить из-за его высокой стоимости и трудности работы; вместо этого часто используют фториды галогенов. Их фторирующая способность снижается в последовательности $ClF_3 > BrF_5 > IF_7 > ClF > BrF_3 > IF_5$. Другой ряд мощных окисляющих и фторирующих реагентов — это AgF_2, CoF_3, MnF_3, PbF_4, CeF_4, BiF_5 и UF_6. Когда требуется провести селективное фторирование определенных функциональных групп в органических соединениях, используют более умеренные по силе фторирующие агенты типа HgF_2, SbF_5, смеси SbF_3 и $SbCl_5$, AsF_3, CaF_2 или KSO_2F. Такие нуклеофильные реагенты могут замещать на фтор другие галогены в галогенированных углеводородах, но водород на фтор замещают редко. Пример электрофильного реагента — это ClO_3F. Совсем недавно для осуществления фторирования через образование катион-радикала был использован XeF_2, который теперь доступен в готовом виде. Он может окислять и фторировать двойные связи углерод–углерод и замещать H на F как в алифатических, так и в ароматических соединениях. Еще более деликатно действуют мягкие фторирующие агенты, которые не разрушают функциональные группы, не насыщают двойные связи, не окисляют металлы до их высших степеней окисления. Типичные представители таких мягких фторирующих реагентов — монофториды H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ag и Tl, а также соединения типа SF_4, SeF_4, COF_2, SiF_4 и Na_2SiF_6.

Все до сих пор рассмотренные реакции фторирования относились к обменным, окислительным или реакциям замещения. Изредка предпочтительным методом получения низших фторидов оказывается восстановительное фторирование. Например:

$$2PdF_3 + SeF_4 \xrightarrow{\text{нагревание}} 2PdF_2 + SeF_6$$

$$6ReF_6 + W(CO)_6 \xrightarrow[\text{темпер.}]{\text{комн.}} 6ReF_5 + WF_6 + 6CO$$

$$2RuF_5 + {}^1/_x I_2 \xrightarrow{50\,^\circ C} 2RuF_4 + {}^2/_x IF x$$

$$2EuF_3 + H_2 \xrightarrow{1100\,^\circ C} 2EuF_2 + 2HF$$

$$6ReF_7 + Re \xrightarrow{400\,^\circ C} 7ReF_6$$

Далее приведены примеры восстановительного фторирования последнего типа, где простое вещество служит восстановителем своего высшего фторида:

Продукт	ClF	CrF_2	GeF_2
Реагенты	Cl_2 и ClF_3	Cr и CrF_3	Ge и GeF_4
Температура, °C	350	1000	300

Продукт	MoF_3	UF_3	IrF_4	TeF_4
Реагенты	Mo и MoF_5	U и UF_4	Ir и IrF_6	Te и TeF_6
Температура, °C	400	1050	170	180

Еще один путь к соединениям фтора — электрофторирование (анодное фторирование), обычно его проводят в безводном HF или в его водном растворе. Выше было описано получение $NH_{3-x}F_x$ ($x = 1, 2, 3$) (с. 166). Подобным образом получают

OF_2 при электролизе 80%-го раствора HF в присутствии растворенного MF (т. 1, с. 592). Электролизом $NaClO_4$ в HF можно получить и фторид перхлорила ClO_3F, однако более простой метод — прямая реакция перхлората калия с фторсульфоновой кислотой (с. 221):

$$KClO_4 + HSO_3F \longrightarrow KHSO_4 + ClO_3F$$

Электролиз органических сульфидов в HF позволяет получить разнообразные фторуглеродные производные:

$$Me_2S \text{ или } CS_2 \longrightarrow CF_3SF_5 \text{ и } (CF_3)_2SF_4$$

$$(\text{-}CH_2S\text{-})_3 \longrightarrow (\text{-}CF_2SF_4\text{-})_3,\ CF_3SF_5 \text{ и } SF_5CF_2SF_5$$

$$R_2S \longrightarrow R_fSF_5 \text{ и } (R_f)_2SF_4$$

где R_f — перфторалкильная группа.

Применение описанных выше методов позволило получить и изучить фториды практически всех элементов периодической системы за исключением трех легчайших благородных газов — He, Ne и Ar. Строение, тип связей, реакционная способность, промышленное применение этих соединений обсуждаются в разделах, посвященных конкретным элементам. Очень полезно в качестве упражнения представить эту информацию в форме сравнительных таблиц [2, 50, 53–62].

В заключение следует сказать о достижении К. Кристе, который в 1986 г. получил фтор, используя исключительно химические средства; это не удавалось осуществить химикам в течение по меньшей мере 173 лет [63]. Поясним, что термин *химический синтез* исключает такие методы, как электролиз, фотолиз, электрический разряд и т.п. или использование F_2 для получения какого-либо из исходных веществ. Хорошо известно, что высокая степень окисления часто может быть стабилизирована при комплексообразовании. Оригинальная стратегия Кристе заключалась в обработке такого фторидного комплекса сильным акцептором фторид-ионов, чтобы высвободить неустойчивый фторид металла, который затем самопроизвольно разлагается до фторида металла с более низкой степенью окисления с выделением F_2. Для осуществления синтеза он выбрал соединения, которые легко получаются в растворах HF без применения самого F_2, — K_2MnF_6 и SbF_5:

$$K_2MnF_6 + 2SbF_5 \longrightarrow 2KSbF_6 + [MnF_4] \longrightarrow MnF_3 + {}^1/_2F_2$$

Реакция проводилась в реакторе из нержавеющей стали, защищенной фторопластом, при 150 °C в течение 1 часа; выход продукта составил более 40%. Этим способом можно добиться парциального давления фтора более 1 атм.

Хлориды, бромиды и иодиды

Методы получения хлоридов, бромидов и иодидов в целом такие же, как и для фторидов, хотя границы применимости каждого метода и получаемые продукты иногда меняются при переходе от одного галогена к другому. Когда отсутствует проблема гидролиза или цель синтеза — гидратированные галогениды, можно воспользоваться «мокрыми» способами получения, т.е. химическим растворением металла либо его оксида, гидроксида или карбоната в водной галогеноводородной кислоте с последующей кристаллизацией выпариванием:

$$Fe + 2HCl(aq) \longrightarrow [Fe(H_2O)_6]Cl_2 + H_2$$

$$CoCO_3 + 2HI(aq) \longrightarrow [Co(H_2O)_6]I_2 + H_2O + CO_2$$

Иногда дегидратацию можно провести путем контролируемого удаления воды, используя сочетание умеренного нагревания с пониженным давлением или с присутствием безводного HX:

$$[M(H_2O)_6]Br_3 \xrightarrow[\text{пониженное давление}]{70-170\,°C} MBr_3 + 6H_2O$$

(M — лантаниды или актиниды)

$$CuCl_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow[150\,°C]{HCl(г)} CuCl_2 + 2H_2O$$

Из гидратированных хлоридов, которые подвержены гидролизу при температуре выше комнатной, часто можно удалить воду с помощью $SOCl_2$ в установке с обратным холодильником:

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 + 6SOCl_2 \xrightarrow{79\,°C} CrCl_3 + 12HCl + 6SO_2$$

Альтернативный «мокрый» метод для галогенидов, не подверженных гидролизу, — осаждение в ходе обменных реакций или восстановительные реакции, сопровождаемые осаждением, например:

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl$$

$$Cu_2^+(aq) + 2I^-(aq) \longrightarrow CuI + {}^1/_2I_2$$

Более сложно протекает гидролитическое диспропорционирование самих молекулярных галогенов

в щелочном растворе; это промышленный способ получения некоторых галогенидов щелочных металлов:

$$3X_2 + 6OH^- \longrightarrow 5X^- + XO_3^- + 3H_2O$$

Если нужные галогениды неустойчивы по отношению к гидролизу, приходится использовать «сухие» методы синтеза, часто при повышенных температурах. Среди этих методов выделяется окислительное галогенирование металлов (или неметаллов) с помощью X_2 или HX. Если M может существовать в разных степенях окисления, то X_2 обычно дает производные с высшей степенью окисления, а HX — производные с низшей степенью окисления, например:

$$Cr + {}^3/_2Cl_2 \xrightarrow{600\,^\circ C} CrCl_3$$

$$Cr + 2HCl(г) \xrightarrow[\text{каления}]{\text{темпер. красн.}} CrCl_2 + H_2$$

Аналогичным образом Cl_2 иногда дает производные M с высшей степенью окисления, а Br_2 — с низшей, например $MoCl_5$ и $MoBr_3$.

Другие методы включают высокотемпературное галогенирование оксидов металлов, иногда в присутствии углерода, чтобы облегчить удаление кислорода; источником галогена может служить X_2, летучий галогенид металла, CX_4 или иной органический галогенид. В качестве примеров реакций такого рода, применяемых в промышленности и в лабораториях, можно привести следующие:

$$ZrO_2 \xrightarrow{Cl_2} ZrCl_4$$

$$Ta_2O_5 \xrightarrow[>460\,^\circ C]{C+Br_2} TaBr_5$$

$$Nb_2O_5 \xrightarrow[370\,^\circ C]{CBr_4} NbBr_5$$

$$UO_3 = \xrightarrow[\text{кипяч. с обр. холод.}]{CCl_2=CClCCl_3} UCl_4$$

$$MoO_2 \xrightarrow[230\,^\circ C]{AlI_3} MoI_2$$

Последние две реакции представляют собой процессы восстановления (снижения степени окисления). Родственный метод — обмен галогенов в условиях избытка галогенирующего реагента, например:

$$FeCl_3 + BBr_3\ (\text{избыток}) \longrightarrow FeBr_3 + BCl_3$$

$$MCl_3 + 3HBr\ (\text{избыток}) \xrightarrow{400-600\,^\circ C} MBr_3 + 3HCl$$

(M = Ln или Pu)

$$3TaCl_5 + 5AlI_3\ (\text{избыток}) \xrightarrow{400\,^\circ C} 3TaI_5 + 5AlCl_3$$

Восстановительное галогенирование достигается действием металла или водорода на высшие галогениды:

$$TaI_5 + Ta \xrightarrow[630 \to 575\,^\circ C]{\text{градиент температуры}} Ta_6I_{14}$$

$$3WBr_5 + Al \xrightarrow[475 \to 240\,^\circ C]{\text{градиент температуры}} 3WBr_4 + AlBr_3$$

$$MX_3 + {}^1/_2H_2 \longrightarrow MX_2 + HX$$

(M = Sm, Eu, Yb и т.д., X = Cl, Br, I)

Низшие галогениды можно также получить термическим разложением или диспропорционированием:

$$ReCl_5 \xrightarrow{\text{при т. кип.}} ReCl_3 + Cl_2$$

$$MoI_3 \xrightarrow{100\,^\circ C} MoI_2 + {}^1/_2I_2$$

$$AuCl_3 \xrightarrow{160\,^\circ C} AuCl + Cl_2$$

$$2TaBr_4 \xrightarrow{500\,^\circ C} TaBr_3 + TaBr_5$$

Строение, физические и химические свойства галогенидов демонстрируют многие важные закономерности. Природа выбранного элемента, его положение в периодической системе, степень окисления и, конечно, природа входящего в состав соединения галогена — все играет определенную роль. Металлы 1-й и 2-й групп, а также металлы 3-й группы, лантаниды и актиниды в степенях окисления +2 и +3 образуют преимущественно ионные галогениды, тогда как неметаллы и металлы в высших степенях окисления (>+3) склонны к образованию ковалентных молекулярных галогенидов. «Ионно-ковалентный» переход для галогенидов элементов 15-й (P, As, Sb, Bi) и 16-й (S, Se, Te, Po) групп уже был подробно рассмотрен (т. 1, с. 465, 522; т. 2, 121), склонность тугоплавких переходных металлов образовывать кластерные галогениды обсуждается далее (с. 326, 354). Вопросы, связанные с моделью ионной связи и границами ее применимости, были затронуты в гл. 4 (т. 1, с. 84). Преимущественный тип связи демонстрирует плавное, а не резкое изменение в рядах, где закономерным образом меняются центральный элемент, его степень окисления или сам галоген. Например, в ряду хлоридов изоэлектронных металлов, включающем KCl, $CaCl_2$, $ScCl_3$ и $TiCl_4$, первое соединение преимущественно ионное с трехмерной решеткой и октаэдрически координированными катионами калия, $CaCl_2$ имеет каркасную структуру (искаженный тип рутила), в которой атом Ca окружен шестью атомами Cl, образующими искажен-

ный октаэдр; $ScCl_3$ имеет слоистую структуру, а $TiCl_4$ — ковалентная молекулярная жидкость. Резкое изменение физических свойств у $TiCl_4$ — скорее результат изменения стехиометрии и координационного числа, а не столь же резкого изменения типа связывания. Среди галогенидов переходных элементов и элементов *p*-блока могут быть найдены и многие другие примеры. В общем, чем больше различие электроотрицательности элемента и галогена, тем сильнее разделение зарядов и тем более удовлетворительна ионная модель связи. С ростом формального заряда на центральном атоме или с убыванием разности электроотрицательности лучше работают различные модели ковалентной связи. Сложность ситуации можно проиллюстрировать значениями температур кипения (и температур плавления) галогенидов: для более ионных галогенидов они обычно убывают в ряду MF_n > MCl_n > MBr_n > MI_n, поскольку обусловлены электростатическими взаимодействиями, которые наиболее велики для маленького F^- и наиболее слабы для крупного I^-. В то же время для молекулярных галогенидов закономерность обратная, а именно: MI_n > MBr_n > MCl_n > MF_n. Причина в том, что здесь велика роль поляризуемости и лондоновских дисперсионных сил, которые максимальны для иода и минимальны для фтора. Очевидно, для галогенидов промежуточного строения подобные изменения свойств выражены не столь четко. Для выявления указанных закономерностей широко используются физические методы исследования — спектроскопия ЯМР ^{35}Cl, ^{37}Cl и спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса [64].

Аналогичные наблюдения имеются для растворимости соединений. Преимущественно ионные галогениды способны растворяться в полярных, координирующих растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью. Значение растворимости обусловлено балансом между энергией кристаллической решетки и энергией сольватации ионов, с одной стороны, и изменениями энтропии, связанными с разрушением кристаллической решетки, сольватацией ионов и изменением структуры растворителя, сдругой стороны:

$$\Delta G \text{ (кристалл} \longrightarrow \text{насыщенный раствор)} = 0 = \Delta H - T\Delta S$$

Для данного катиона (например, K^+, Ca^{2+}) растворимость в воде обычно увеличивается в ряду MF_n < MCl_n < MBr_n < MI_n. Напротив, растворимость менее ионных галогенидов с заметным вкладом неэлектростатических взаимодействий в энергию решетки (например, Ag^+) подчиняется обратной закономерности: MI_n < MBr_n < MCl_n < MF_n. Для молекулярных галогенидов растворимость определяется главным образом слабыми межмолекулярными вандерваальсовыми и диполь-дипольными взаимодействиями, и растворение обычно происходит лучше в неполярных растворителях, таких как бензол, CCl_4 или CS_2.

Закономерности в химических свойствах также очевидны; например, склонность к гидролизу растет при переходе от негидролизуемых преимущественно ионных галогенидов, через галогениды промежуточного типа к легко гидролизуемым молекулярным галогенидам. Реакционная способность зависит как от энергии связей M–X и M–O, так и от кинетических факторов, которые могут затруднить или даже сделать невозможными термодинамически благоприятные реакции. Более подробно закономерности внутри разных групп галогенидов обсуждаются в соответствующих главах данной книги.

17.2.3. Межгалогенные соединения [65–67]

Галогены экзотермически реагируют друг с другом, образуя межгалогенные соединения в четырех стехиометрических соотношениях: XY, XY_3, XY_5 и XY_7, где X — более тяжелый галоген. Известны также некоторые тройные соединения, например $IFCl_2$ и IF_2Cl. В ряду шестиатомных соединений известны только фториды (ClF_5, BrF_5, IF_5), а IF_7 — единственный пример восьмиатомного соединения. Все межгалогенные соединения диамагнитны и содержат четное число атомов галогенов. Аналогичным образом, родственные им полигалогенид-анионы XY_{2n}^- и полигалогенные катионы XY_{2n}^+ (n = 1, 2, 3) содержат нечетное число атомов галогенов; эти ионы рассматриваются в следующих разделах (с. 182, 185).

Межгалогенным соединениям химически родственны соединения, образованные атомами галогенов и псевдогалогенными группами, такими как CN, SCN, N_3. Примерами могут служить линейные молекулы ClCN, BrCN, ICN, а также XSCN и XN_3. Некоторые из этих соединений уже рассматривались (т. 1, с. 299) и не требуют дальнейшего обсуждения. Микроволновая спектроскопия [68] показала, что строение тиоцианата хлора отражает формула ClSCN (угол Cl–S–C 99,8°), а не ClNCS, в отличие от цианата хлора, которому отвечает

формула ClNCO. Соответствующее производное фтора FNCO можно синтезировать несколькими низкотемпературными методами, но оно неустойчиво при комнатной температуре и быстро димеризуется до $F_2NC(O)NCO$ [69]. В работе [70] рассмотрена химия азида иода, он получается в виде летучих золотисто-желтых чувствительных к удару игольчатых кристаллов по реакции I_2 с AgN_3 в бескислородных растворителях типа CH_2Cl_2, CCl_4 или бензола: его структура в газовой фазе, как и молекулы FN_3, ClN_3, BrN_3, включает линейный фрагмент N_3, присоединенный к атому галогена под тупым углом, так что молекула в целом имеет симметрию C_s.

Двухатомные межгалогенные соединения XY

Известны все шесть возможных двухатомных соединений между F, Cl, Br и I. Первым их них был получен ICl. Это осуществили независимо друг от друга Ж. Гей-Люссак и Г. Дэви в 1813–1814 гг. вскоре после выделения самих исходных галогенов. Существование этого соединения помешало Ю. фон Либиху открыть новый элемент бром, который похож по свойствам на ICl (с. 144). Межгалогенные соединения существенно различаются по термической устойчивости: ClF исключительно прочен, ICl и IBr имеют среднюю устойчивость и могут быть получены при комнатной температуре в виде индивидуальных кристаллических веществ высокой степени частоты; BrCl легко диссоциирует (обратимо) на исходные галогены; BrF и IF быстро и необратимо диспропорционируют на высшие фториды и Br_2 (или I_2). Таким образом, хотя все шесть соединений образуются в результате прямых реакций между соответствующими простыми веществами, не все они могут быть получены этим методом в чистом виде. Типичные методы получения таковы:

$$Cl_2 + F_2 \xrightarrow{225\,^\circ C} 2ClF$$

(требуется очистка от ClF_3 и исходных реагентов)

$$Cl_2 + ClF_3 \xrightarrow{300\,^\circ C} 3ClF$$

(требуется очистка от избытка ClF_3)

$$Br_2 + F_2 \xrightarrow{\text{в газовой фазе}} 2BrF$$

(диспропорционирует на Br_2 и BrF_3 (и BrF_5) при комнатной температуре)

$$Br_2 + BrF_3 \longrightarrow 3BrF$$

(BrF преобладает при высокой температуре)

$$I_2 + F_2 \xrightarrow[-45\,^\circ C]{\text{в } CCl_3F,} 2IF$$

(быстро диспропорционирует до I_2 и IF_5 при комнатной температуре)

$$I_2 + IF_3 \xrightarrow[-78\,^\circ C]{\text{в } CCl_3F,} 3IF$$

$$I_2 + AgF \xrightarrow{0\,^\circ C} IF + AgI$$

$$Br_2 + Cl_2 \underset{\text{или в } CCl_4}{\overset{\text{в газовой фазе}}{\rightleftharpoons}} 2BrCl$$

(соединение всегда содержит примеси Br_2 и Cl_2)

$$I_2 + X_2 \xrightarrow{\text{комн. темпер.}} 2IX\ (X = Cl,\ Br)$$

(очистка фракционной кристаллизацией расплава)

В целом соединения этого ряда обладают свойствами, промежуточными между свойствами исходных галогенов; хотя химическая агрессивность и/или термическая неустойчивость ряда соединений препятствуют определению их физических свойств, таких как температура плавления, температура кипения и т.п. Однако даже для такого сильно подверженного диссоциации соединения, как BrCl, можно определить некоторые молекулярные свойства, используя спектроскопические методы. В табл. 17.12 приведены наиболее важные физические свойства двухатомных межгалогенных соединений.

Наиболее летучее соединение ClF представляет собой бесцветный газ, который конденсируется в очень светлую желтую жидкость при температурах ниже –100 °С. Наименее летуч IBr; он образует черные кристаллы, в которых молекулы IBr упакованы «елочкой» подобно молекулам I_2 в кристаллах иода (с. 153). Межъядерное расстояние r(I–Br) равно 0,252 нм, т.е. несколько больше, чем в газовой фазе (0,2485 нм). ICl необычен тем, что образует две кристаллические модификации: устойчивая α-форма кристаллизуется из расплава в виде крупных прозрачных рубиново-красных игл и содержит зигзагообразные цепочки молекул (рис. 17.6); цепочки состоят из молекул ICl двух типов, а между цепочками существует заметное межмолекулярное связывание. Несколько иная упаковка в кристаллах метастабильной β-формы (рис. 17.6), которая получается в виде коричневато-красных кристаллов из сильно переохлажденных расплавов.

Таблица 17.12. Физические свойства межгалогенных соединений состава XY

Свойство	ClF	BrF	IF	BrCl	ICl	IBr
Форма при комнатной температуре	Бесцветный газ	Светло-коричневый (Br_2)	Неустойчив	Красно-коричневый газ	Рубиново-красные кристаллы	Черные кристаллы
Т. пл., °С	−155,6	~−33, диспропорционирует [а)]	— диспропорционирует [а)]	~−66, диссоциирует [а)]	27,2(α) 13,9(β)	41, частично диссоциирует
Т. кип., °С	−100,1	~20	—	~ 5	97–100 [б)]	~116[б)]
$\Delta H^\circ_{обр}$ (298 К), кДж·моль$^{-1}$	−56,5	−58,6	−95,4	+14,6	−35,3(α)	−10,5(кр)
$\Delta G^\circ_{обр}$ (298 К), кДж·моль$^{-1}$	−57,7	−73,6	−117,6	−1,0	−13,95(α)	+3,7(г)
Энергия диссоциации, кДж·моль$^{-1}$	252,5	248,6	~277	215,1	207,7	175,4
Плотность в жидком состоянии (темпер., °С), г·см$^{-3}$	1,62 (−100 °С)	—	—	—	3,095 (30 °С)	3,762 (42 °С)
r(X–Y), нм	0,16281	0,1756	0,1909	0,2138	0,23207	0,2485
Дипольный момент, Д	0,881	1,29	—	0,57	0,65	1,21
Электропроводность в жидком состоянии (темпер., °С), Ом$^{-1}$·см$^{-1}$	$1{,}9\cdot10^{-7}$ (−128 °С)	—	—	—	$5{,}50\cdot10^{-3}$	$3{,}4\cdot10^{-4}$

[а)] Существенное диспропорционирование или диссоциация не дают возможности точно определить температуры плавления и кипения, приведенные числа показывают примерную температуру, выше которой соединение (с примесями) переходит в жидкое состояние при атмосферном давлении.

[б)] Расплавленные ICl и IBr в некоторой степени диссоциируют на свободные галогены: ICl на 0,4% при 25 °С (переохлажденный) и на 1,1% при 100 °С; IBr на 8,8% при 25 °С (переохлажденный) и на 13,4% при 100 °С.

Химические реакции с участием XY удобно классифицировать на а) реакции галогенирования, б) донорно-акцепторные взаимодействия, в) использование соединений как растворителей. Реакции XY часто похожи на те, которые характерны для исходных галогенов, но с некоторыми тонкими различиями. ClF — сильный фторирующий агент (с. 168), он реагирует со многими металлами и неметаллами, превращая их в фториды, как при комнатной, так и при более высокой температуре; при этом также выделяется хлор, например:

$$W + 6ClF \longrightarrow WF_6 + 3Cl_2$$

$$Se + 4ClF \longrightarrow SeF_4 + 2Cl_2$$

Он может действовать как фторирующий и хлорирующий реагент путем присоединения по кратной связи и/или посредством окисления, например:

Рис. 17.6. Структуры α- и β-форм кристаллического ICl

$$(CF_3)_2CO + ClF \xrightarrow{MF} (CF_3)_2CFOCl \quad (M = K, Rb, Cs)$$

$$CO + ClF \longrightarrow COFCl$$

$$RCN + 2ClF \longrightarrow RCF_2NCl_2$$

$$SO_3 + ClF \longrightarrow ClOSO_2F$$

$$SO_2 + ClF \longrightarrow ClSO_2F$$

$$SF_4 + ClF \xrightarrow{CsF} SF_5Cl$$

$$N{\equiv}SF_3 + 2ClF \longrightarrow Cl_2NSF_5$$

Реакции с OH- или NH-группами приводят к экзотермическому отщеплению HF и к хлорированию вещества, часто протекающему бурно, например:

$$HOH + 2ClF \longrightarrow 2HF + Cl_2O$$

$$HONO_2 + ClF \longrightarrow 2HF + ClONO_2$$

$$HNF_2 + ClF \longrightarrow HF + NF_2Cl$$

Поведение межгалогенных соединений XY как льюисовских кислот (акцепторов фторид-ионов) иллюстрируют реакции с NOF и MF, дающие $[NO]^+[ClF_2]^-$ и $M^+[ClF_2]^-$ соответственно (M — щелочной металл или NH_4). Активность XY как льюисовских оснований (доноров фторид-ионов) проявляется в реакциях с BF_3 и AsF_5:

$$BF_3 + 2ClF \longrightarrow [Cl_2F]^+[BF_4]^-$$

$$AsF_5 + 2ClF \longrightarrow [Cl_2F]^+[AsF_6]^-$$

Линейный полигалогенидный анион $[F{-}Cl{-}F]^-$ и угловой полигалогенониевый катион $[F{\diagup}Cl{\diagdown}Cl]^+$ относятся к обширному ряду ионов, которые рассматриваются на с. 182 и далее. В продажу ClF поступает расфасованным в малолитражные стальные баллоны емкостью 500 г. Работать с этим веществом надо очень аккуратно, используя тщательно высушенную и очищенную от следов смазки аппаратуру, изготовленную из стали, меди, монель-металла или никеля; могут быть использованы такие фторполимеры, как фторопласт (тефлон), но не при повышенных температурах.

Хотя ICl и IBr менее агрессивны, чем ClF, однако они чрезвычайно энергично реагируют с большинством металлов, включая Pt и Au, но не действуют на B, C, Cd, Pb, Zr, Nb, Mo, W. В реакции с ICl фосфор дает PCl_5, а V дает VCl_3 (а не VCl_4). Взаимодействие с органическими веществами сильно зависит от выбранных условий. Например, фенол и салициловая кислота хлорируются *газообразным* ICl, поскольку гомолитическая диссоциация молекул ICl ведет к хлорированию свободным Cl_2 (а не к иодированию менее реакционноспособным I_2). Напротив, в среде CCl_4 (растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью) преобладает иодирование, в очень малой степени сопровождаясь хлорированием; это объясняется гетеролитических расщеплением ICl и быстрым электрофильным иодированием катионом I^+ наряду с некоторым остаточным хлорированием (Cl_2 или ICl). В растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (например, в нитробензоле) происходит только иодирование [71]. Подобным образом BrF в присутствии EtOH быстро и практически количественно монобромирует ароматические соединения типа PhX: если X = Me, Bu^t, OMe или Br, замещение идет главным образом или исключительно в *пара*-положение, в то время как дезактивирующие заместители (X = –COOEt, –CHO, $–NO_2$) приводят к бромированию исключительно в *мета*-положение [72]. Аналогичным образом объясняется, почему IBr почти полностью бромирует, а не иодирует ароматические соединения: он заметно диссоциирует в растворе на Br_2 и I_2, а скорость реакции бромирования бромом намного больше, чем скорость иодирования иодом.

Как ICl, так и IBr частично диссоциируют на ионы в расплаве; за счет этого возникает заметная электропроводность (см. табл. 17.12). Ионы, образующиеся при гетеролитической диссоциации IX, несомненно, сольватированы в расплаве, а равновесие диссоциации можно схематически представить как

$$3IX \rightleftharpoons I_2X^+ + IX_2^- \quad (X = Cl, Br)$$

Поэтому данные соединения можно использовать в качестве неводных ионизирующих растворителей (т. 1, с. 397). Например, электропроводность ICl сильно возрастает при дабавлении галогенидов щелочных металлов или алюминия, которые можно рассматривать как доноры и акцепторы галогенид-ионов соответственно:

$$ICl + MCl \longrightarrow M^+[ICl_2]^-$$

$$2ICl + AlCl_3 \longrightarrow [I_2Cl]^+[AlCl_4]^-$$

Точно так же пиридин дает $[pyI]^+[ICl_2]^-$, а $SbCl_5$ образует аддукт 2 : 1, состав которого можно записать как $[I_2Cl]^+[SbCl_6]^-$. Как показал рентгеноструктурный анализ, аддукт с PCl_5 состава 1 : 1, напро-

тив, имеет состав $[PCl_4]^+[ICl_2]^-$. Протекание реакций сольвокислота — сольвооснование контролируют кондуктометрическим титрованием: например, титрование растворов RbCl в ICl с помощью $SbCl_5$ (или KCl с помощью $NbCl_5$) показывает скачок электропроводности при молярном соотношении 1 : 1, в то время как титрование NH_4Cl с помощью $SnCl_4$ показывает скачок при молярном соотношении 2 : 1:

$$Rb^+[ICl_2]^- + [I_2Cl]^+[SbCl_6]^- \longrightarrow Rb^+[SbCl_6]^- + 3ICl$$

$$K^+[ICl_2]^- + [I_2Cl]^+[NbCl_6]^- \longrightarrow K^+[NbCl_6]^- + 3ICl$$

$$2NH_4^+[ICl_2]^- + [I_2Cl]_2^+[SnCl_6]^{2-} \longrightarrow [NH_4]_2^+[SnCl_6]^{2-} + 6ICl$$

Препаративное использование таких реакций весьма ограниченно, и ни ICl, ни IBr не применяются нигде, кроме реакций образования различных смешанных полигалогенидных производных. Получаемые соединения часто требуют отделения от раствора путем экстракции, а не осаждения, и сольволиз дополнительно усложняет процесс.

Четырехатомные межгалогенные соединения XY_3

Рассматриваемые соединения имеют формулы ClF_3, BrF_3, IF_3 и ICl_3 (I_2Cl_6). Все они могут быть получены прямым взаимодействием галогенов, но следует подбирать условия таким образом, чтобы избежать образования смесей межгалогенных соединений различного стехиометрического состава. ClF_3 лучше всего получать прямым фторированием хлора или ClF в газовой фазе при 200–300 °C в аппаратуре из меди, никеля или монель-металла. BrF_3 образуется при комнатной температуре или вблизи нее; его можно очистить перегонкой и получить жидкость светло-соломенного цвета. Проблема получения IF_3, устойчивого только при температуре ниже –30 °C, состоит в том, чтобы исключить образование IF_5; этого можно достичь, проводя реакцию F_2 с суспензией I_2 в CCl_3F при –45 °C или более элегантно — низкотемпературным фторированием иода с помощью XeF_2:

$$I_2 + 3XeF_2 \longrightarrow 2IF_3 + 3Xe$$

I_2Cl_6 легко получается в виде ярко-желтого твердого вещества по реакции иода с избытком жидкого хлора при –80 °C с последующим низкотемпературным испарением Cl_2; однако последняя операция должна проводиться с осторожностью, поскольку очень легко проходит диссоциация I_2Cl_6 на ICl и Cl_2.

Физические свойства соединений приведены в табл. 17.13. О неустойчивом соединении IF_3 известно мало, а ClF_3 и BrF_3 — хорошо изученные летучие молекулярные жидкости. Молекулы обоих соединений имеют необычное Т-образное строение (симметрия C_{2v}), что обусловлено присутствием 10 электронов на валентном уровне центрального атома (рис. 17.7,*а*, *б*). Примечательная особенность строения обеих молекул — небольшое отклонение от линейности в расположении апикальных свя-

Таблица 17.13. Физические свойства межгалогенных соединений состава XY_3

Свойство	ClF_3	BrF_3	IF_3	I_2Cl_6
Форма при комнатной температуре	Бесцветный газ или жидкость	Жидкость соломенного цвета	Желтая жидкость (разлагается выше −28°C)	Ярко-желтое твердое вещество
Т. пл., °C	−76,3	8,8	—	101 (16 атм)
Т. кип., °C	11,8	125,8	—	—
$\Delta H°_{обр}$ (298 K), кДж · моль$^{-1}$	−164(г)	−301(ж)	~−485(г) (расчет)	−89,3(тв)
$\Delta G°_{обр}$ (298 K), кДж · моль$^{-1}$	−124(г)	-241(ж)	~−460(г) (расчет)	−21,5(тв)
Средняя энергия связей X−Y для XY_3, кДж · моль$^{-1}$	174	202	~275 (расчет)	—
Плотность (температура, °C), г · см$^{-3}$	1,885 (0 °C)	2,803 (25 °C)	—	3,111 (15 °C)
Дипольный момент, Д	0,557	1,19	—	—
Диэлектрическая проницаемость ε (темпер., °C)	4,75 (0 °C)	—	—	—
Удельная электропроводность в жидком состоянии (темпер., °C), Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$	$6{,}5 \cdot 10^{-9}$ (0 °C)	$8{,}0 \cdot 10^{-3}$ (25 °C)	—	$8{,}6 \cdot 10^{-3}$ (102 °C)

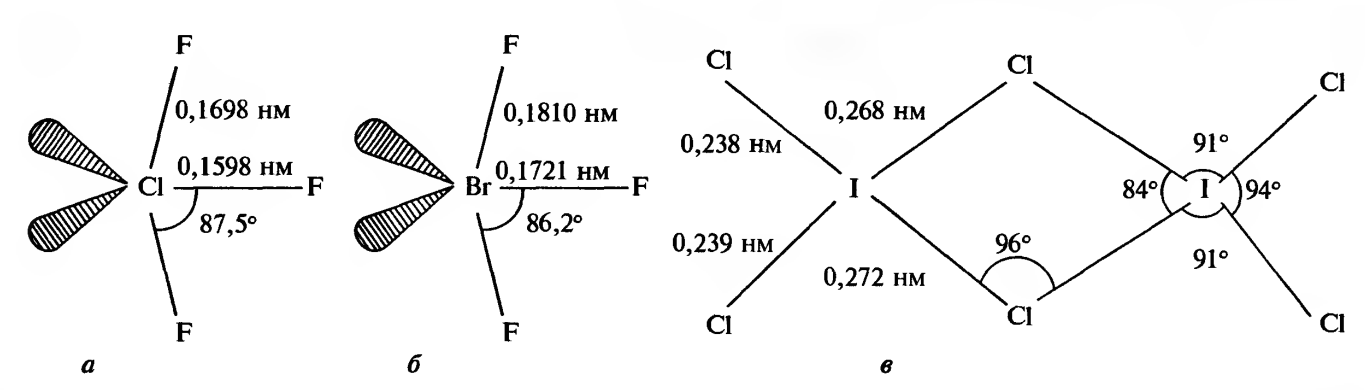


Рис. 17.7. Строение молекул ClF_3 (*а*) и BrF_3 (*б*) по данным микроволновой спектроскопии. Рентгенографическое исследование кристаллического ClF_3 дает несколько большие длины связей (0,1716 и 0,1621 нм) и несколько меньший валентный угол (87,0°). Строение I_2Cl_6 — плоской молекулы с приблизительной симметрией D_{2h} (*в*)

зей F–X–F (валентный угол равен 175,0° для ClF_3 и 172,4° для BrF_3); эта особенность отражает большее электростатическое отталкивание несвязывающей пары электронов в экваториальной плоскости молекулы. Для каждой из рассматриваемых молекул расстояние $X–F_{apic}$ на 5–6% больше, чем расстояние $X–F_{eq}$, но среднее расстояние очень близко по значению к расстоянию X–F в соответствующем монофториде. Строение кристаллического ICl_3 совершенно иное; плоские молекулы I_2Cl_6 разделены обычными вандервальсовыми расстояниями между атомами хлора (рис. 17.7,*в*). Концевые расстояния I–Cl такие же, как в ICl, а длина мостиковых связей I–Cl заметно больше.

Трифторид хлора ClF_3 — одно из наиболее реакционноспособных химических соединений [73], энергично реагирующее с большинством веществ, которые обычно считаются достаточно инертными. Так, он воспламеняет асбест, древесину, другие строительные материалы и применялся в зажигательных бомбах, которые сбрасывались на британские города во время Второй мировой войны. Трифторид хлора со взрывом реагирует с водой и с большинством органических веществ, хотя реакция иногда может быть замедлена разбавлением ClF_3 инертным газом, растворением органического соединения в инертном фторуглеродном растворителе или применением низких температур. При контакте с H_2, K, P, As, Sb, S, Se, Te и порошкоообразными Mo, W, Rh, Ir и Fe происходит самопроизвольное воспламенение. Подобным образом загораются и образуют высшие фториды Br_2 и I_2. Некоторые металлы (например, Na, Mg, Al, Zn, Sn, Ag) взаимодействуют с ClF_3 при комнатной температуре до тех пор, пока не покроются пленкой фторида; при нагревании они продолжают энергично реагировать. Палладий, платина и золото реагируют с ClF_3 при повышенных температурах, фторируются даже ксенон и радон. При комнатной температуре можно хранить ClF_3 в стальных емкостях, медь только незначительно реагирует с ним до 300 °С, а наиболее устойчивы к воздействию этого вещества никель и монель-металл. Очень чистый ClF_3 не действует на стекло «пирекс» или на кварц, но следы HF, который обычно присутствует, вызывают медленное разъедание.

Под действием ClF_3 большинство хлоридов превращается во фториды; ClF_3 реагирует даже с тугоплавкими оксидами (такими как MgO, CaO, Al_2O_3, MnO_2, Ta_2O_5 и MoO_3), образуя высшие фториды, например:

$$AgCl + ClF_3 \longrightarrow AgF_2 + {}^1/_2Cl_2 + ClF$$

$$NiO + {}^2/_3ClF_3 \longrightarrow NiF_2 + {}^1/_2Cl_2 + {}^1/_2O_2$$

$$Co_3O_4 + 3ClF_3 \longrightarrow 3CoF_3 + {}^3/_2Cl_2 + 2O_2$$

Газообразные NH_3 и N_2H_4 дают HF и простые вещества (для замедления этих энергичных реакций можно воспользоваться разбавлением реагентов).

$$NH_3 + ClF_3 \longrightarrow 3HF + {}^1/_2N_2 + {}^1/_2Cl_2$$

$$N_2H_4 + {}^4/_3ClF_3 \longrightarrow 4HF + N_2 + {}^2/_3Cl_2$$

Одно время последняя реакция применялась в экспериментальных ракетных двигателях; окислитель ClF_3 самопроизвольно реагирует с топливом (N_2H_4 или $Me_2N_2H_2$). При низких температурах NH_4F и NH_4HF_2 реагируют с жидким ClF_3, если возможен нагрев от −196 до −5 °С), но выше −5 °С процесс представляет опасность, так как может произойти взрыв:

$$NH_4F + {}^5/_3ClF_3 \longrightarrow NF_2Cl + 4HF + {}^1/_3Cl_2$$

Те же продукты получаются более безопасным образом взаимодействием газообразного ClF_3 с суспензией NH_4F или NH_4HF_2 во фторуглеродном масле.

ClF_3 производится в умеренном масштабе, что связано с его исключительно агрессивными свойствами, которые требуют больших предосторожностей при работе с этим веществом и его транспортировке. Один из заводов в Германии производил в 1940 г. около 5 т ClF_3 в сутки (около 1500 т в год). В настоящее время это вещество используют в США, Великобритании, Франции и России в первую очередь в производстве ядерного топлива: ClF_3 применяется для получения UF_6(г):

$$U(тв) + 3ClF_3(ж) \xrightarrow{50-90\,°C} UF_6(ж) + 3ClF(г)$$

Он также незаменим в процессах отделения U от Pu и других продуктов деления при переработке ядерного топлива, поскольку Pu реагирует с образованием только нелетучего соединения PuF_4 и большинство продуктов ядерных реакций (за исключением Te, I и Mo) также дают нелетучие фториды, от которых UF_6 легко отделить. ClF_3 хранят в стальных баллонах емкостью до 82 кг.

Жидкий ClF_3 может реагировать и как донор фторид-ионов (льюисовское основание), и как акцептор фторид-ионов (льюисовская кислота), переходя соответственно в катионы дифторохлора(III) или тетрафторохлорат(III)-анионы:

$$MF_5 + ClF_3 \longrightarrow [ClF_2]^+[MF_6]^-$$

(бесцветные твердые вещества, M = As, Sb)

$$PtF_5 + ClF_3 \longrightarrow [ClF_2]^+[PtF_6]^-$$

(оранжевое парамагнитное твердое вещество, т. пл. 171 °C)

$$BF_3 + ClF_3 \longrightarrow [ClF_2]^+[BF_4]^-$$

(бесцветное твердое вещество, т. пл. 30 °C)

$$MF + ClF_3 \longrightarrow M^+[ClF_4]^-$$

(белое или розовое твердое вещество, около 350 °C разлагается, M = K, Rb, Cs)

$$NOF + ClF_3 \longrightarrow [NO]^+[ClF_4]^-$$

(белое твердое вещество, диссоциирует ниже 25 °C)

Несмотря на эти реакции, маловероятно, чтобы в жидком ClF_3 происходила автодиссоциация по типу $2ClF_3 \rightleftharpoons [ClF_2]^+ + [ClF_4]^-$; электропроводность чистой жидкости (с. 175) всего лишь порядка 10^{-9} Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$. Структура этих ионов более подробно обсуждается в следующих разделах.

Хотя трифторид брома реагирует с водой и углеводородными вакуумными смазками со взрывом, он несколько менее активен и энергичен как фторирующий агент, чем ClF_3. Снижение реакционной способности фторидов галогенов отвечает следующему ряду:

$$ClF_3 > BrF_5 > IF_7 > ClF > BrF_3 > IF_5 > BrF > IF_3 > IF$$

Легко заметить, что для данной стехиометрии XF_n снижение реакционной способности отвечает ряду Cl > Br > I, а для конкретного заданного галогена реакционная способность XF_n уменьшается со снижением *n*, т.е. $XF_5 > XF_3 > XF$. (Возможным исключением является ClF_5; его не включают в приведенные выше ряды из-за недостаточности имеющихся данных, но похоже, что его место в начале ряда — вероятно, между ClF_3 и BrF_5.) BrF_3 энергично реагирует с B, C, Si, As, Sb, I и S, образуя фториды. Его также используют для получения простых фторидов из металлов, оксидов и других соединений: летучие фториды, такие как MoF_6, WF_6 и UF_6, легко отгоняются из растворов, где они образуются, в то время как малолетучие фториды AuF_3, PdF_3, RhF_4, PtF_4 и BiF_5 остаются в осадке после удаления BrF_3 при пониженном давлении. Реакции с оксидами (например, B_2O_3, Tl_2O_3, SiO_2, GeO_2, As_2O_3, Sb_2O_3, SeO_3, I_2O_5, CuO, TiO_2, UO_3) часто сопровождаются количественным выделением кислорода:

$$B_2O_3 + 2BrF_3 \longrightarrow 2BF_3 + Br_2 + {}^3/_2O_2$$

$$SiO_2 + {}^4/_3BrF_3 \longrightarrow SiF_4 + {}^2/_3Br_2 + O_2$$

Эта реакция может быть основой метода анализа — определения малого количества кислорода (или азота) в металлах и сплавах Li, Ti, U и т. п. Когда сам BrF_3 фторирует тугоплавкие оксиды (такие как MgO, CaO, Al_2O_3, MnO_2, Fe_2O_3, NiO, CeO_2, Nd_2O_3, ZrO_2, ThO_2) только частично, более эффективны родственные соединения $KBrF_4$ и $[BrF_2][SbF_6]$. Кислород в карбонатах и фосфатах также можно определить по реакции с BrF_3. Иногда частичное фторирование дает новые соединения, например перренаты превращаются в тетрафтородиоксоренаты(VII):

$$MReO_4 + {}^4/_3BrF_3 \xrightarrow{жидк.} MReO_2F_4 + {}^2/_3Br_2 + O_2$$

(M = K, Rb, Cs, Ag, $^1/_2$Ca, $^1/_2$Sr, $^1/_2$Ba)

Подобным образом $K_2Cr_2O_7$ и $Ag_2Cr_2O_7$ дают соответствующий $MCrOF_4$ (т.е. идет восстановление

Cr^{VI} до C^{V}). Другие аналогичные реакции, которые несколько различаются по стехиометрии, таковы:

$$KClO_3 + {}^5/_3BrF_3 \longrightarrow KBrF_4 + {}^2/_3Br_2 + {}^3/_2O_2 + ClO_2F$$

$$ClO_2 + {}^1/_3BrF_3 \longrightarrow ClO_2F + {}^1/_6Br_2$$

$$N_2O_5 + {}^1/_3\,BrF_3 \longrightarrow {}^1/_3\,Br(NO_3)_3 + NO_2F$$

$$IO_2F + {}^4/_3BrF_3 \longrightarrow IF_5 + {}^2/_3Br_2 + O_2$$

Как и ClF_3, BrF_3 применяется для фторирования урана до UF_6 в процессах получения и регенерации ядерного топлива. Его получают в промышленном масштабе (объем производства измеряется многими тоннами в год) и хранят в жидком виде в стальных баллонах разного размера (до 91 кг).

Помимо использования в качестве реагента для прямого фторирования BrF_3 активно изучают и применяют как неводный ионизирующийся растворитель для препаративных целей. Заметную электропроводность чистого жидкого BrF_3 (с. 175) можно объяснить наличием равновесия диссоциации:

$$2BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$$

При электролизе BrF_3 у катода появляется коричневое окрашивание, а у анода не происходит никаких видимых изменений:

$$2BrF_2^+ + 2e^- \longrightarrow BrF_3 + BrF \text{ (коричневый)}$$

$$2BrF_4^- - 2e^- \longrightarrow BrF_3 + BrF_5 \text{ (бесцветный)}$$

Удельная электропроводность уменьшается от $8{,}1 \cdot 10^{-3}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ при 10 °C до $7{,}1 \cdot 10^{-3}$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ при 55 °C, это необычное поведение объясняют термической неустойчивостью ионов BrF_2^+ и BrF_4^- при повышении температуры. В соответствии с приведенной выше схемой KF, BaF_2 и другие многочисленные фториды (такие как NaF, RbF, AgF, NOF) при растворении в BrF_3 повышают электропроводность благодаря образованию сольвооснований $KBrF_4$, $Ba(BrF_4)_2$ и т. д. Аналогичным образом, фториды Sb и Sn дают растворы сольвокислот BrF_2SbF_6 и $(BrF_2)_2SnF_6$. Можно провести кондуктометрическое титрование, используя реакции между этими двумя типами соединений, причем конечную точку процесса можно определить по резкому минимуму электропроводности:

$$BrF_2^+SbF_6^- + Ag^+BrF_4^- \longrightarrow Ag^+SbF_6^- + 2BrF_3$$

$$(BrF_2^+)_2SnF_6^{2-} + 2Ag^+BrF_4^- \longrightarrow (Ag^+)_2SnF_6^{2-} + 4BrF_3$$

Можно выделить и другие сольвокислоты, например соединения BrF_2^+ с анионами AuF_4^-, BiF_6^-, NbF_6^-, TaF_6^-, RuF_6^- и PdF_6^{2-}; проводя реакции в среде BrF_3 как растворителя, выделяют большое число безводных комплексных фторидов с разнообразными катионами [73]. Иногда выделение комплексов путем испарения BrF_3 осложняется сольволизом. Известны также сольваты, например $K_2TiF_6 \cdot BrF_3$ и $K_2PtF_6 \cdot BrF_3$. Часто случается, что нет необходимости выделять полученные промежуточные продукты, и нужные комплексы могут быть получены действием BrF_3 на подходящую смесь исходных веществ:

$$Ag + Au \xrightarrow{BrF_3} \{AgBrF_4 + [BrF_2][AuF_4]\} \xrightarrow{-2BrF_3} Ag\,[AuF_4]$$

$$N_2O_4 + Sb_2O_3 \xrightarrow{BrF_3} [NO_2][SbF_6]$$

$$Ru + KCl \xrightarrow{BrF_3} K[RuF_6]$$

В этих реакциях BrF_3 выполняет функции как фторирующего агента, так и неводного растворителя.

Расплавленный I_2Cl_6 как ионизирующийся растворитель изучен значительно меньше из-за высокого давления Cl_2 над расплавом. Заметная электропроводность лучше всего объясняется ионным равновесием автодиссоциации

$$I_2Cl_6 \rightleftharpoons ICl_2^+ + ICl_4^-$$

Такие ионы известны благодаря различным рентгеноструктурным исследованиям, например $K[ICl_2] \cdot H_2O$, $[ICl_2][AlCl_4]$ и $[ICl_2][SbCl_6]$ (с. 185). I_2Cl_6 — это энергичный хлорирующий агент, что, несомненно, обусловлено (по крайней мере частично) легкостью его диссоциации на ICl и Cl_2. Ароматические соединения, включая тиофен C_4H_4S, дают хлорзамещенные продукты с очень небольшой примесью продуктов иодирования. Напротив, реакции I_2Cl_6 с ароматическими оловоорганическими и ртутьорганическими соединениями дают соответствующие диарилиодониевые производные, например:

$$4PhSnCl_3 + I_2Cl_6 \longrightarrow 2Ph_2ICl + 4SnCl_4$$

Шестиатомные и восьмиатомные межгалогенные соединения XF_5 и IF_7

Известны только три шестиатомных межгалогенных соединения, это фториды ClF_5, BrF_5 и IF_5, а единственным представителем класса восьмиатом-

ных межгалогенных соединений является IF_7. Первым из этих соединений в 1871 г. был получен IF_5, который образуется легче всех прочих фторидов иода, в то время как для получения других соединений требовались более жесткие условия. Это обстоятельство задержало синтез IF_7 и BrF_5 до 1930–1931 гг., а ClF_5 — до 1962 г. Предпочтительный метод получения всех четырех соединений в большом количестве — прямое фторирование простого вещества или низшего фторида:

$$Cl_2 + 5F_2 \xrightarrow[350\,^\circ C,\ 250\ атм]{избыток\ F_2,} 2ClF_5$$

$$ClF_3 + F_2 \xrightarrow[комн.\ темпер.,\ 1\ атм]{h\nu,} ClF_5$$

$$Br_2 + 5F_2 \xrightarrow[выше\ 150\,^\circ C]{избыток\ F_2,} 2BrF_5$$

$$I_2(тв) + 5F_2 \xrightarrow{комн.\ темпер.} 2IF_5$$

$$I_2(г) + 7F_2 \xrightarrow{250–300\,^\circ C} 2IF_7$$

Получение соединений в небольшом количестве удобно осуществлять следующим образом:

$$MCl(тв) + 3F_2 \xrightarrow{100–300\,^\circ C} MF(тв) + ClF_5$$

$$KBr + 3F_2 \xrightarrow{25\,^\circ C} KF(тв) + BrF_5$$

$$I_2 \xrightarrow{AgF,\ ClF_3\ или\ BrF_3} IF_5$$

$$I_2O_5 \xrightarrow{ClF_3,\ BrF_3\ или\ SF_4} IF_5$$

$$KI + 4F_2 \xrightarrow{250\,^\circ C} KF(тв) + IF_7$$

$$PdI_2 + 8F_2 \longrightarrow PdF_2 + 2IF_7$$

Последняя реакция предпочтительна для получения IF_7, поскольку высушивание I_2 представляет большие трудности. (IF_7 реагирует с SiO_2, I_2O_5 и следами влаги, образуя IOF_5, отделение которого достигается с большим трудом.)

ClF_5, BrF_5 и IF_7 — исключительно сильные фторирующие реагенты; только ClF_3 превосходит их по силе. IF_5 — относительно более мягкий фторирующий агент, с ним можно работать в стеклянной аппаратуре; объем производства этого вещества в США измеряется несколькими сотнями тонн в год. IF_5 хранят в жидком виде в стальных баллонах емкостью до 1350 кг (т.е. $1^1/_3$ т). Все четыре соединения — бесцветные летучие молекулярные жидкости или газы при комнатной температуре, их физические свойства приведены в табл. 17.14.

Оказалось, что интервалы существования в жидком состоянии близки для IF_5 и BrF_3, а также для BrF_5 и ClF_3. Свободные энергии образования этих и других фторидов галогенов в газовой фазе сравниваются на рис. 17.8. Закономерности изменения в ряду этих величин очевидны; по выпуклости (или вогнутости) линий графика можно ожидать, что BrF и IF будут диспропорционировать на трифторид и соответствующий галоген, в то время как ClF_3, BrF_3 и IF_5 — наиболее термодинамически устойчивые фториды хлора, брома и иода соответственно. График зависимости средних энергий связи (рис. 17.9) показывает, что для данного значения n в XF_n энергия растет в ряду $ClF_n < BrF_n < IF_n$, что отражает увеличение разности электроотрицательности между X и F. ClF является в этом ряду исключением из правила. Как и ожидалось, для

Таблица 17.14. Физические свойства высших фторидов галогенов

Свойство	ClF_5	BrF_5	IF_5	IF_7
Т. пл., °C	−103	−60,5	9,4	6,5 (тройная точка)
Т. кип., °C	−13,1	41,3	104,5	4,8 (сублим., 1 атм)
$\Delta H^\circ_{обр}$ (298 K), кДж · моль$^{-1}$	−255	−429 [а)]	−843 [б)]	−962
$\Delta G^\circ_{обр}$ (298 K), кДж · моль$^{-1}$	−165	−351 [а)]	−775 [б)]	−842
Средняя энергия связей X–F, кДж · моль$^{-1}$	154	187	269	232
d (жидк.) (темпер.,°C), г · см$^{-3}$	2,105 (−80 °C)	2,4716 (25 °C)	3,207 (25 °C)	2,669 (25 °C)
Дипольный момент, Д	—	1,51	2,18	0
Диэлектрическая проницаемость ε (темпер., °C)	4,28 (−80°C)	7,91 (25°C)	36,14 (25°)	1,75 (25°C)
κ (жидк.) (темпер., °C), Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$	$3{,}7 \cdot 10^{-8}$ (−80 °C)	$9{,}9 \cdot 10^{-8}$ (25 °C)	$5{,}4 \cdot 10^{-6}$ (25 °C)	$< 10^{-9}$ (25 °C)

а) Для жидкого BrF_5: $\Delta H^\circ_{обр}$ −458,6 кДж · моль$^{-1}$, $\Delta G^\circ_{обр}$, −351,9 кДж · моль$^{-1}$
б) Для жидкого IF_5: $\Delta H^\circ_{обр}$ −885 кДж · моль$^{-1}$, $\Delta G^\circ_{обр}$, −784 кДж · моль$^{-1}$

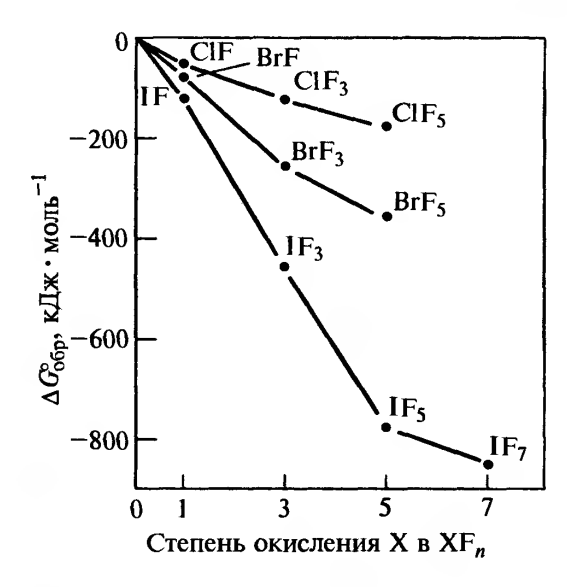


Рис. 17.8. Свободные энергии образования газообразных фторидов галогенов при 298 K

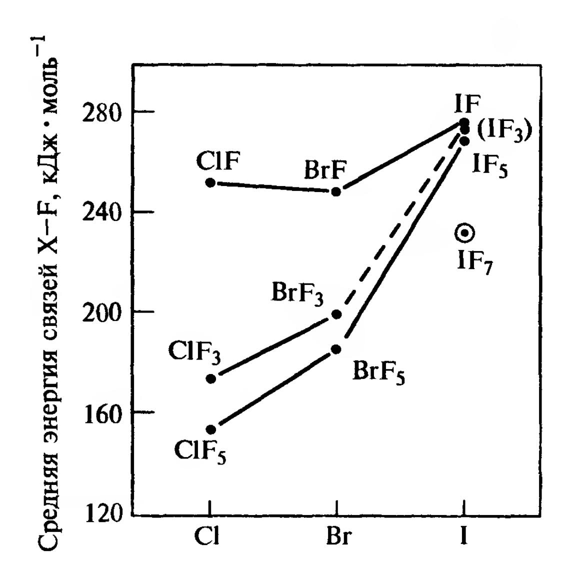


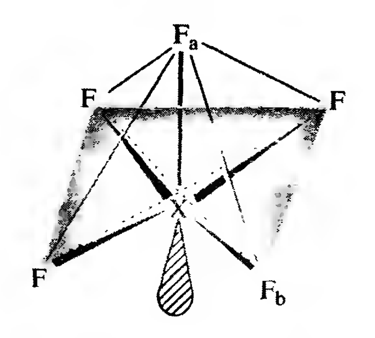
Рис. 17.9. Средние энергии связи в молекулах фторидов галогенов

данного галогена средняя энергия связи уменьшается с ростом значения *n* в XF_n; этот эффект более всего заметен у Cl и меньше всего у I. Отметим, что высокая энергия связи (как в BrF и IF) не обязательно означает устойчивость соединения (почему?).

Было показано, что строение молекул XF_5 соответствует квадратной пирамиде (C_{4v}) с центральным атомом, расположенным чуть ниже плоскости четырех атомов фтора в основании пирамиды (рис. 17.10).

Строение молекул практически одинаково в газообразной, жидкой и кристаллической фазах; оно было установлено несколькими (или всеми) из следующих методов: электронографией, микроволновой спектроскопией, ИК-спектроскопией, спектроскопией КР и ЯМР ^{19}F, рентгеноструктурным анализом. Такое строение объясняет небольшой дипольный момент, который отсутствовал бы в случае тригональной бипирамиды (C_{3v}), и соответствует присутствию 12 электронов на валентной оболочке центрального атома X. Считается, что небольшое смещение четырех атомов F_b относительно неподеленной пары электронов, а также тот факт, что длина связи X–F_b больше, чем длина связи X–F_a, обусловлены электростатическим отталкиванием. Спектры ЯМР ^{19}F для BrF_5 и IF_5 включают в сильном поле дублет (суммарная относительная площадь 4) и квинтет 1 : 4 : 6 : 4 : 1 (суммарная площадь 1); эти мультиплеты на основе спин-спинового взаимодействия ^{19}F–^{19}F и относительных площадей однозначно относятся к четырем базальным атомам фтора (в основании пирамиды) и к одному апикальному атому фтора соответственно. Молекулы соединений становятся подвижными при повышении температуры, например, тонкая структура мультиплетов исчезает в случае IF_5 при 115 °C, и дальнейшее нагревание ведет к уширению и слиянию двух сигналов, но узкий синглет не получается даже при еще большем нагревании из за ускорения реакции IF_5 с кварцевым стеклом ампулы.

Молекулу IF_7 обычно представляют как пентагональную бипирамиду (симметрия D_{5h}); первоначально это предположение основывалось на данных



	ClF_5 (газ)	BrF_5 (газ)	BrF_5 (крист.)	IF_5 (газ)	IF_5 (крист.)
X–F_b, нм	~0,172	0,1774	0,178	0,1869	0,189
X–F_a, нм	~0,162	0,1689	0,168	0,1844	0,186
∠F_a–X–F_b	~90° (предполагаемое значение)	84,8°	84,5°	81,9°	80,9°

Рис. 17.10. Строение молекул XF_5 (X = Cl, Br, I): атом X располагается несколько ниже плоскости основания пирамиды, образованного четырьмя атомами F_b

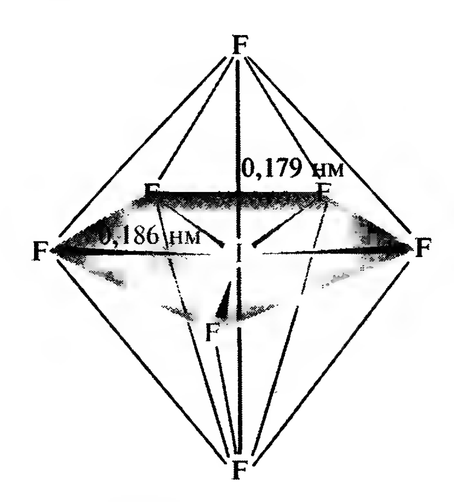


Рис. 17.11. Приблизительное строение IF_7 (см. текст)

ИК-спектроскопии и спектроскопии КР (рис. 17.11). По данным электронографического исследования было установлено, что существует небольшое различие длин аксиальных и экваториальных связей I–F и небольшое искажение симметрии D_{5h}, обусловленные «сморщивающим» смещением (7,5°) и смещением, связанным с изгибом вдоль оси молекулы (4,5°). Оценка дифракционных данных дает уклончивый вывод о том, что невозможно доказать отличие молекулярной симметрии от D_{5h} [74].

Установлено, что ClF_5 обладает очень высокой химической активностью, но опубликованных данных о стехиометрических взаимодействиях этого соединения мало. Вода энергично реагирует с ClF_5, выделяя HF и образуя ClO_2F ($ClF_5 + 2H_2O \longrightarrow ClO_2F + 4HF$). AsF_5 и SbF_5 образуют аддукты состава 1 : 1, которые вполне могут быть ионными соединениями $[ClF_4]^+[MF_6]^-$. Аналогичная реакция BrF_5 дает аддукт 1 : 2; по данным рентгеноструктурного исследования это $[BrF_4]^+[Sb_2F_{11}]^-$ (с. 188). Перенос фторид-иона также происходит в реакции с SO_3, дающей $[BrF_4]^+[SO_3F]^-$, но аддукты с BF_3, PF_5 и TiF_4 получить не удалось. Напротив, BrF_5 может действовать как акцептор фторид-иона (например, из CsF) с образованием $CsBrF_6$ — белого кристаллического вещества, устойчивого примерно до 300 °C, и это сольвооснование можно оттитровать сольвокислотой $[BrF_4]^+[Sb_2F_{11}]^-$ в соответствии со следующим уравнением реакции:

$$[BrF_4]^+[Sb_2F_{11}]^- + 2Cs^+[BrF_6]^- \longrightarrow 3BrF_5 + 2CsSbF_6$$

BrF_5 реагирует с водой со взрывом, но реакция идет спокойнее, когда смесь разбавляют ацетонитрилом, при этом получаются бромноватая кислота и фтороводород:

$$BrF_5 + 3H_2O \longrightarrow HBrO_3 + 5HF$$

Высокая фторирующая способность BrF_5 проявляется в реакции с силикатами:

$$KAlSi_3O_8 + 8BrF_5 \xrightarrow{450\,°C} KF + AlF_3 + 3SiF_4 + 4O_2 + 8BrF_3$$

Химические реакции IF_5 изучены значительно лучше, поскольку с этим соединением можно работать в стеклянной аппаратуре и оно значительно менее агрессивно, чем другие пентафториды. Очень низкая электропроводность чистого жидкого IF_5 указывает на слабую ионную диссоциацию в соответствии с равновесием

$$2IF_5 \rightleftharpoons IF_4^+ + IF_6^-$$

В соответствии с этим растворение KF повышает электропроводность, а при удалении растворителя можно выделить KIF_6. Подобным образом NOF образует $[NO]^+[IF_6]^-$. Соединения сурьмы дают $ISbF_{10}$, т.е. $[IF_4]^+[SbF_6]^-$, который можно оттитровать с помощью $KSbF_6$. Однако более мягкое фторирующее действие IF_5 нередко позволяет выделить частично фторированные аддукты, причем в некоторых случаях иод оказывается связан с кислородом. Строение многих таких продуктов до конца не изучено, но типичные примеры таковы:

$CrO_3 \longrightarrow CrO_2F_2$	$V_2O_5 \longrightarrow 2VOF_3 \cdot 3IOF_3$
$MoO_3 \longrightarrow 2MoO_3 \cdot 3IF_5$	$Sb_2O_5 \longrightarrow SbF_5 \cdot 3IO_2F$
$WO_3 \longrightarrow WO_3 \cdot 2IF_5$	$KMnO_4 \longrightarrow MnO_3 + IOF_3 + KF$

Перренат калия реагирует так же, как перманганат калия, образуя ReO_3F. Аналогичным образом мягкое фторирующее действие IF_5 позволяет синтезировать замещенные фториды иода, например:

$$Me_3SiOMe + IF_5 \longrightarrow MeOIF_4 + Me_3SiF$$

IF_5, в отличие от других межгалогенных соединений, образует аддукты и с XeF_2, и с XeF_4:

$$XeF_2 + 2IF_5 \xrightarrow{5\,°C} XeF_2 \cdot 2IF_5$$

$$XeF_4 + IF_5 \xrightarrow{\text{комн. темпер.}} XeF_4 \cdot IF_5 \xrightarrow{\text{выше } 92\,°C} XeF_4 + IF_5$$

Следует подчеркнуть, что реакционная способность IF_5 умеренная только по сравнению с другими фторидами галогенов (с. 177). Реакция его с водой протекает исключительно энергично, однако при этом иод не восстанавливается и кислород не выделяется:

$$IF_5 + 3H_2O \longrightarrow HIO_3 + 5HF; \quad \Delta H = -92{,}3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$IF_5 + 6KOH(aq) \longrightarrow 5KF(aq) + KIO_3(aq) + 3H_2O; \quad \Delta H = -497{,}5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Контактируя с IF_5, бор воспламеняется; то же происходит с P, As и Sb. Молибден и вольфрам загораются при нагревании, а щелочные металлы бурно реагируют с IF_5. В горячем пентафториде иода раскаляются KH и CaC_2. Однако реакции со многими металлами и неметаллами идут более спокойно, а такие соединения, как $CaCO_3$ и $Ca_3(PO_4)_2$, с жидким IF_5 не реагируют.

IF_7 — более сильный фторирующий агент, чем IF_5. Он реагирует с большинством простых веществ или на холоду, или при нагревании. В парах IF_7 воспламеняется CO, однако NO реагирует спокойно, а SO_2 — только при нагревании. IF_7 легко гидролизуется до HIO_4 и HF; при небольшом количестве воды и при комнатной температуре можно выделить IOF_5:

$$IF_7 + H_2O \longrightarrow IOF_5 + 2HF$$

Это же соединение образуется при действии IF_7 на диоксид кремния (при 100 °C) и стекло «пирекс»:

$$2IF_7 + SiO_2 \longrightarrow 2IOF_5 + SiF_4$$

По отношению к AsF_5 и SbF_5 гептафторид иода выступает в роли донора фторид-ионов; получены соединения состава $[IF_6]^+[MF_6]^-$. Были также выделены комплексы IF_7 с фторидами щелочных металлов; однако CsF и NOF образуют аддукты, которые были изучены методом порошковой рентгенографии; по данным спектроскопии КР их формулы $Cs^+[IF_8]^-$ и $[NO]^+[IF_8]^-$ [75].

17.2.4. Полигалогенид-анионы

Полигалогенид-анионы общей формулы XY_{2n}^- ($n = 1, 2, 3, 4$) упоминались несколько раз в предыдущем разделе. Они могут быть получены присоединением галогенид-иона к межгалогенному соединению или реакциями, которые заключаются в переносе галогенид-иона между молекулярными частицами. Известны также тройные полигалогенид-анионы $X_mY_nZ_p^-$ (сумма $m + n + p$ — нечетное число) и многочисленные полииодиды I_n^-. Их устойчивость обычно увеличивается при использовании крупных противоионов — катионов Rb^+, Cs^+, NR_4^+, PCl_4^+ и т.п.; подобным образом термическая устойчивость соединений с данным катионом увеличивается с переходом к более симметричному полигалогенид-иону с более крупным центральным атомом (т.е. устойчивость падает в ряду $I_3^- > IBr_2^- > ICl_2^- > I_2Br^- > Br_3^- > BrCl_2^- > Br_2Cl^-$). Строение многих таких полигалогенидных анионов установлено рентгеноструктурным анализом или выведено из данных колебательной спектроскопии; во всех случаях стереохимия в целом согласуется с предсказаниями, основанными на простой теории химической связи (с. 241). Однако некоторые отклонения от ожидаемых наиболее симметричных конфигураций иногда встречаются, что, вероятно, обусловлено эффектом упаковки в кристаллической структуре и остаточными взаимодействиями между различными ионами в конденсированной фазе.

Типичные примеры линейных или почти линейных трехатомных полигалогенидов приведены в табл. 17.15 [67, 76]; их структуры характеризуются значительными различиями межатомных расстояний; и эти расстояния всегда больше, нежели для соответствующих двухатомных межгалогенных соединений (с. 173).

Отметим, что для $[Cl–I–Br]^-$ расстояние I–Cl больше, чем расстояние I–Br, а в $[Br–I–I]^-$ связь I–Br длиннее, чем I–I. При диссоциации полигалогениды дают твердые моногалогениды, соответствующие меньшему из присутствующих в полигалогенид-ионе галогенов, т.е. $CsICl_2$ дает CsCl и ICl, а не CsI и Cl_2. Подобным образом для CsIBrCl преобладающими продуктами будут CsCl(тв) + IBr(г), а не CsBr(тв) + ICl(г) или CsI(т) и BrCl(г). Для объяснения этих результатов были исследованы термохимические циклы [76].

Для пятиатомных полигалогенидных анионов состава $[XY_4]^-$ предпочтительна плоско-квадратная геометрическая форма (симметрия D_{4h}), как и следовало ожидать для соединения с 12-электронной валентной оболочкой центрального атома. Примерами служат соли Rb^+ и Cs^+ с анионом $[ClF_4]^-$ и $KBrF_4$, в котором длина связи Br–F составляет 0,189 нм и углы F–Br–F равны 90° (±2°). Симметрия аниона немного понижается в случае $CsIF_4$ (C_{2v}), а также для $KICl_4 \cdot H_2O$ (в котором расстояния I–Cl равны 0,242, 0,247, 0,253 и 0,260 нм и углы Cl–I–Cl составляют 90,6°; 90,7°; 89,2° и 89,5°. К другим пятиатомным полигалогенид-анионам, структура которых пока не установлена, относятся $[ICl_3F]^-$, $[IBrCl_3]^-$, $[I_2Cl_3]^-$, $[I_2BrCl_2]^-$, $[I_2Br_2Cl]^-$, $[I_2Br_3]^-$, $[I_4Br]^-$ и $[I_4Cl]^-$. Некоторые из них могут быть плоско-квадратными, но полииодидные частицы, возможно, похожи на I_5^-: в тетраметиламмо-

Таблица 17.15. Трехатомные полигалогениды $[X\text{–}Y\text{–}Z]^-$

Полигалогенид	Катионы	Строение	Расстояния: x, нм;	y, нм	Угол, градусы
ClF_2^-	NO^+	$[F\overset{x}{-}Cl\overset{y}{-}F]^-$	$x = y$		~180
	Rb^+, Cs^+	$[F\text{–}Cl\text{–}F]^-$	$x \neq y$		
Cl_3^-	NEt_4^+, NPr_4^{n+}, NBu_4^+	$[Cl\text{–}Cl\text{–}Cl]^-$	$x = y$		~180
BrF_2^-	Cs^+	$[F\text{–}Br\text{–}F]^-$			
$BrCl_2^-$	Cs^+, NR_4^+ (R = Me, Et, Pr^n, Bu^n)	$[Cl\text{–}Br\text{–}Cl]$-	$x = y$		~180
Br_2Cl^-		$[Br\text{–}Br\text{–}Cl]^-$	$x \neq y$		
Br_3^-	Me_3NH^+ [а]	$[Br\text{–}Br\text{–}Br]^-$	$x = y = 0{,}254$		171
	Cs^+ (и PBr_4^+)	$[Br\text{–}Br\text{–}Br]^-$	0,244 (0,239)	0,270 (0,291)	177,5 (177,3)
IF_2^-	NEt_4^+	$[F\text{–}I\text{–}F]^-$			
$IBrF^-$		$[F\text{–}I\text{–}Br]^-$			
$IBrCl^-$	NH_4^+	$[Cl\text{–}I\text{–}Br]^-$	0,291	251	179
ICl_2^-	NMe_4^+ (и PCl_4^+)	$[Cl\text{–}I\text{–}Cl]^-$	$x = y = 0{,}255$		180
	пиперазиний [б]	$[Cl\text{–}I\text{–}Cl]^-$	0,247	0,269	180
	триэтилендиаминий [в]	$[Cl\text{–}I\text{–}Cl]^-$	0,254 (0,253)	0,267 (0,263)	180 (180)
IBr_2^-	Cs^+	$[Br\text{–}I\text{–}Br]^-$	0,262	0,278	178
I_2Cl^-		$[Cl\text{–}I\text{–}I]^-$			
I_2Br^-	Cs^+	$[Br\text{–}I\text{–}I]^-$	0,291	0,278	178
I_3^-	$AsPh_4^+$	$[I\text{–}I\text{–}I]^-$	$x = y = 0{,}290$		176
	$[PhCONH_2]_2H^+$	$[I\text{–}I\text{–}I]^-$	0,291	0,295	177
	NEt_4^+ (форма I)	$[I\text{–}I\text{–}I]^-$	0,293	0,294	180
	(форма II)		0,291 (0,289)	0,296 (0,298)	180 (178)
	Cs^+ (и NH_4^+)	$[I\text{–}I\cdots I]^-$	0,283 (0,282)	0,303 (0,310)	176 (177)

[а] В соединении $[Me_3NH]_2^+(Br^-)(Br_3^-)$; те же параметры для Br_3^- в PhN_2Br_3 и в $[C_6H_7NH]_2[SbBr_6][Br_3]$. Другие известные примеры см в [77].

[б] Пиперазиний — $[H_2NC_4H_8NH_2]^{2+}$.

[в] Триэтилендиаминий — $[HN(C_2H_4)_3NH]^{2+}$; соединение содержит два неэквивалентных иона ICl_2^-.

ниевой соли этот анион оказался плоским и V-образным по форме, причем два фрагмента I_2 связаны одним иодид-ионом в соответствии с формулой $[I(I_2)_2]^-$ (рис. 17.12). Ионы V-образной формы расположены в плоскости, в этом просматривается интересная связь с (гипотетическим) расположением плоских ионов IX_4^-.

Семиатомные полигалогенидные ионы представлены частицами BrF_6^- (соли с катионами K^+, Rb^+ и Cs^+) и IF_6^- (соли с катионами K^+, Cs^+, NMe_4^+ и NEt_4^+). Эти анионы имеют 14-электронную валентную оболочку центрального атома, и спектроскопические исследования выявили неоктаэдрическую геометрию (D_{3d} для BrF_6^-). Другие возможные примеры — это Br_6Cl^- и I_6Br^-, однако присутствие дискретных семиатомных частиц для них не было доказано; возможно, они содержат протяженные анионные сетки, подобные обнаруженной в Et_4NI_7 (рис. 17.12).

IF_7 действует на CsF и NOF как слабая льюисовская кислота, а получаемые при этом соединения $CsIF_8$ и $NOIF_8$, судя по данным порошковой рентгенографии и спектроскопии КР, содержат анион IF_8^- [75]. Совершенно другой структурный мотив найден в полииодиде Me_4NI_9; он состоит из дискретных частиц с конфигурацией «скрученного h» (рис. 17.12). Межатомные расстояния в таких частицах меняются от 0,267 до 0,343 нм в соответствии с изменением прочности связи. Можно представить себе, что анион построен из I^- и 4 I_2 либо из центрального несимметричного иона I_3^- и $3I_2$. Условность выделения дискретных анионов I_9^- подтверждается тем, что ближайшее межионное расстояние $I\cdots I$ равно 0,349 нм, что лишь немного больше, чем расстояние 0,343 нм, отделяющее частицу I_2 от остального фрагмента I_7^- в этой структуре.

Склонность иода к катенации хорошо иллюстрируется многочисленными полииодидами, которые кристаллизуются из растворов, содержащих иодид-ионы и иод. Уже упоминались симметричные и несимметричные ионы I_3^- (табл. 17.15), а также анионы I_5^- и I_9^- и протяженная сетка со стехио-

V-образный анион I_5^- в Me_4NI_5; с более крупным катионом [бис(α-бензилдиоксимато)бис(β-пиколин)-железо(III)]$^{5+}$ соответствующие межатомные расстояния равны 0,277, 0,304, 0,313 и 0,281 нм

Часть анионной сетки, состоящей из ионов I_3^- и молекул I_2, в Et_4NI_7

Структура "скрученного" h-образного аниона в Me_4NI_9, показывающая его приближение к сумме (I^- + $4I_2$) или (I_3^- + $3I_2$)

Структура Z-образного аниона I_8^{2-} в Cs_2I_8 приблизительно соответствует ($2I_3^-$ + I_2). Числа в круглых скобках показывают отклонение (в пм) от строго планарной конфигурации центросимметричного аниона

Вытянутая Z-образная конфигурация центросимметричного аниона I_8^{2-} в октаиодиде метилтетраазаадамантания [78]. Числа в круглых скобках показывают отклонение (в пм) от строго планарной конфигурации

Структура центросимметричного аниона I_{16}^{4-} с отклонениями (в пм) от планарности (указаны в круглых скобках) [79]. Противоион — катион протонированного теобромина $[C_7H_8N_4O_2]H^+$. Структура дискретного аниона приблизительно такова: центральный линейный фрагмент из двух несимметричных ионов I_3^-, к нему присоединены с каждого конца под прямым углом сначала молекула I_2, а затем симметричная частица I_3^-

Рис. 17.12. Строение некоторых полииодидов

метрией I_7^- (рис. 17.12). Стехиометрия кристаллических веществ и детали геометрического строения полигалогенидов существенно зависят от относительного содержания компонентов и природы катиона. Например, линейный ион I_4^{2-} может иметь следующие размеры:

0,334 нм 0,280 нм 0,334 нм

[I - - - - - I———I - - - - - I]$^{2-}$

в $[Cu(NH_3)_4]I_4$ [80]

0,318 нм 0,314 нм 0,318 нм

[I———I———I———I]$^{2-}$

в Tl_6PbI_{10} [81]

Заметим, однако, что длина обоих ионов I_4^{2-} одинакова. Установлено, что анион I_8^{2-} имеет остроугольную Z-образную форму в соли с катионом Cs^+, но в соли черного цвета с метилтетраазаадамантанием приобретает вытянутую конфигурацию (рис. 17.12). Самый крупный дискретный полииодидный ион, известный в настоящее время, — это плоский центросимметричный анион I_{16}^{4-}; по данным РСА [79], он присутствует в темно-синих игольчатых кристаллах состава (теобромин)$_2 \cdot H_2I_8$, которые были получены более ста лет назад С. Йоргенсеном (1869 г.)

Химическая связь в этих разнообразных полииодидах, как и в других полигалогенидах и нейтральных межгалогенных соединениях, стала предметом многочисленных обсуждений, расчетов и споров. Тонкости в природе связи, вероятно, зависят от того, является ли одним из концевых атомов фтор или в состав иона включены только более тяжелые галогены. В настоящее время меньше, чем прежде, принято включать в рассмотрение *d*-орбитали (из-за высоких значений энергии возбуждения), а мёссбауэровская спектроскопия иодсодержащих соединений [82] указывает также на слабое участие *s*-орбиталей. В образовании связи, видимо, участвуют только *p*-орбитали, и преобладают многоцентровые (частично делокализованные) связи, такие же, как в изоэлектронных галогенидах ксенона (с. 241). Однако никакая из моделей связи пока не предсказывает с достаточной точностью межатомные расстояния и валентные углы, наблюдаемые в кристаллических полигалогенидах [76]. Большой интерес представляют также стопочные соединения бис(этилендитио)тетратиафульвалена с полигалогенидными анионами. Например, $[(BEDT\text{-}TTF)(ICl_2)]$ является одномерным металлом ниже ~22 К — температуры, при которой он теряет электрическую проводимость. Такие же свойства проявляет соль с анионом $[BrICl]^-$, в то время как производные с более крупными анионами IBr_2^- и I_3^- становятся сверхпроводниками при повышенном внешнем давлении [83].

17.2.5. Полигалогенные катионы XY_{2n}^+

Многочисленные полигалогенные катионы уже упоминались в разд. 17.2.3 при обсуждении автоионизации межгалогенных соединений и их способности играть роль доноров галогенид-ионов. Данные об известных частицах этого типа приведены в табл. 17.16 [84, 85].

Такие соединения обычно получают взаимодействием соответствующего межгалогенного соединения и акцептора галогенид-ионов или другим вариантом этого же метода, когда межгалогенное соединение или галоген также служит окислителем. Например, Au химически растворяется в BrF_3 и дает $[BrF_2][AuF_4]$, BrF_3 фторирует и окисляет $PdCl_2$ и $PdBr_2$ до $[BrF_2][PdF_4]$; ClF_3 превращает $AsCl_3$ в $[ClF_2][AsF_6]$, стехиометрические количества I_2, Cl_2 и $2SbCl_5$ дают $[ICl_2][SbCl_6]$. Фторокатионы, как правило, бесцветные или светло-желтые, но интенсивность окраски растет с увеличением атомной массы, так что соединения ICl_2^+ винно-красные или ярко-оранжевые, а соединения I_2Cl^- — темно-коричневые или пурпурно-черные.

Структуры катионов соответствуют предсказанным на основании метода валентных связей и принципа изоэлектронности (20 валентных электронов). Так, трехатомные полигалогенкатионы изогнутые, а не линейные, как показано на рис. 17.13 для ClF_2^+, BrF_2^+ и ICl_2^+; часто наблюдается остаточное межионное взаимодействие, обусловленное сближением катиона и аниона, что иногда осложняет интерпретацию колебательных спектров соединений. В случае $[ICl_2][SbF_6]$ (рис. 17.13,*в*) очень короткое расстояние I···F указывает на одно из самых сильных среди известных случаев вторичного взаимодействия между атомами этих двух элементов, а угол Sb–F···I существенно отклоняется от 180° (от линейной формы) [86].

Ион $[Cl_2F]^+$ первоначально считали симметричным с угловой структурой $[Cl\text{–}F\text{–}Cl]^+$ (симметрия C_{2v}), однако позже исследования методом спектроскопии КР дали основания утверждать, что этот изогнутый катион имеет несимметричное строение

Таблица 17.16. Полигалогенные катионы XY_{2n}^+

Катион	(Дата) [a]	Примеры соответствующих анионов (в скобках указана т. пл. соединения)
ClF_2^+	(1950)	BF_4^- (30 °C), PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^- (78 °C), PtF_6^- (171 °C), SnF_6^{2-}
Cl_2F^+	(1969)	BF_4^-, AsF_6^-
BrF_2^+	(1949)	PdF_4^-, AuF_4^-, AsF_6^-, SbF_6^- (130 °C), $Sb_2F_{11}^-$ (33,5 °C), BiF_6^-, NbF_6^-, TaF_6^-, GeF_6^{2-} (сублим. 20 °C), SnF_6^{2-}, PtF_6^{2-} (136 °C), SO_3F^-
IF_2^+	(1968)	BF_4^-, AsF_6^- (разлаг. при −22 °C), SbF_6^- (разлаг. при −45 °C)
ICl_2^+	(1959)	$AlCl_4^-$ (105 °C), $SbCl_6^-$ (83,5 °C), $Sb_2F_{11}^-$ (62 °C), SO_3F^- (42 °C), SO_3Cl^- (8 °C)
I_2Cl^+	(1972)	$AlCl_4^-$ (53 °C), $SbCl_6^-$ (70 °C), $TaCl_6^-$ (102 °C), SO_3F^- (40 °C)
IBr_2^+	(1971)	$Sb_2F_{11}^-$ (65 °C), SO_3F^- (97 °C), $SO_3CF_3^-$ (75 °C)
I_2Br^+	(1974)	SO_3F^- (70 °C)
$IBrCl^+$	(1973)	$SbCl_6^-$, SO_3F^- (65 °C)
ClF_4^+-	(1967)	AsF_6^-, SbF_6^- (88 °C), $Sb_2F_{11}^-$ (64 °C), PtF_6^-
BrF_4^+	(1957)	AsF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$ (60 °C), SnF_6^{2}-
IF_4^+	(1950)	SbF_6^- (103 °C), $Sb_2F_{11}^-$, PtF_6^-, SO_3F^-, SnF_6^{2-}
$I_3Cl_2^+$	(1982)	$SbCl_6^-$ (47 °C)
ClF_6^+	(1972)	PtF_6^- (разлаг. при 140 °C)
BrF_6^+	(1973)	AsF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$
IF_6^+	(1958)	BF_4^-, AsF_6^- (сублим. 120 °C), SbF_6^- (175 °C), $Sb_2F_{11}^-$, $[(SbF_5)_3F]^-$ (94 °C), AuF_6^-

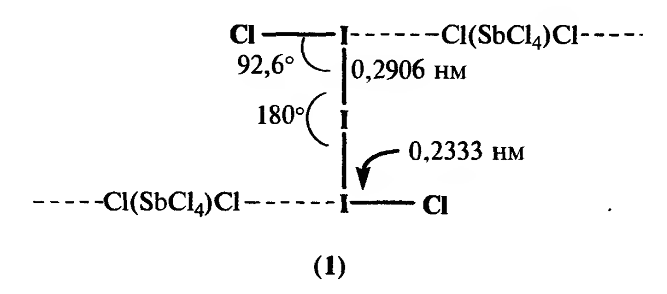
[a] Дата относится к первому выделению соединения, содержащего полигалогенный катион, или к первой характеристике такого катиона в растворе.

$[Cl–Cl–F]^+$. Расчеты [87] показывают, что на самом деле симметричная (C_{2v}) структура более устойчива, по крайней мере для изолированного катиона, поэтому вопрос остается открытым; возможно, конфигурация определяется остаточным взаимодействием в твердой фазе или растворе. Ион весьма неустойчив в растворе и полностью диспропорционирует в смеси SbF_5 и HF даже при −76 °C:

$$2Cl_2F^+ \longrightarrow ClF_2^+ + Cl_3^+$$

Пятиатомные катионы ClF_4^+, BrF_4^+ и IF_4^+ изоэлектронны с SF_4, SeF_4 и TeF_4 и имеют такую же Т-образную (C_{2v}) конфигурацию. В качестве иллюстрации на рис. 17.14 показана структура $[BrF_4][Sb_2F_{11}]$, в которой тоже существуют сильные дополнительные взаимодействия; координация вокруг атомов Br псевдооктаэдрическая с четырьмя короткими расстояниями Br–F и двумя более длинными расстояниями Br···F, что, несомненно, связано с влиянием стереохимически активной несвязывающей пары электронов атома брома. Кроме того, среднее расстояние Sb–F в центральном фрагменте SbF_6 существенно длиннее, чем среднее значение для пяти «концевых» расстояний Sb–F во втором фрагменте, и структуру можно приблизительно представить как $[BrF_4^+ \cdots SbF_6^- \cdots SbF_5]$

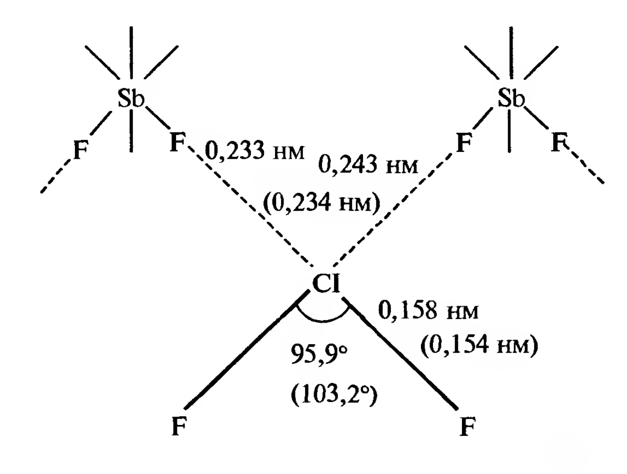
Структура последнего пятиатомного катиона $I_3Cl_2^+$ (**1**) другая и подобна структуре I_5^+ (с. 189), т.е. плоская центросимметричная частица с симметрией C_{2h} [85]:



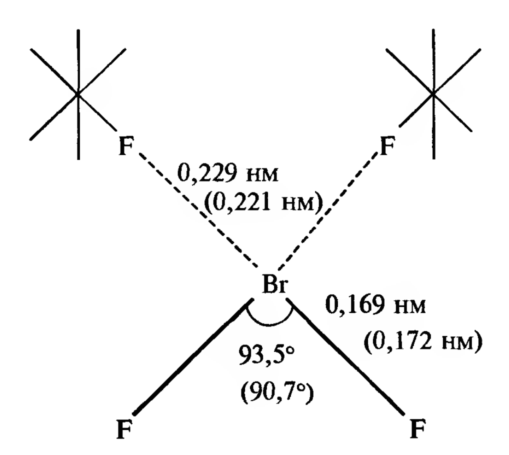
(**1**)

Следует отметить, что расстояния I–I в центральном фрагменте близки к расстояниям в I_5^+, а концевые расстояния I–Cl очень схожи с расстояниями в β-ICl (с. 173). Здесь также присутствуют сильные вторичные взаимодействия, формирующие бесконечные зигзагообразные цепи через атомы хлора, находящиеся в *транс*-положении в октаэдрических анионах $SbCl_6^-$ (I···Cl 0,2941 нм, угол Cl–I···I 177,6°).

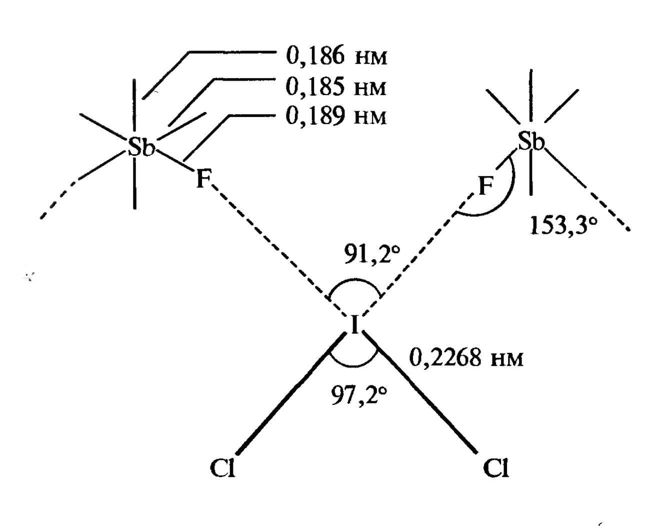
Семиатомный катион IF_6^+ удалось получить отщеплением фторид-иона от IF_7. Поскольку ClF_7 и BrF_7 не существуют, для получения соединений с катионами ClF_6^+ и BrF_6^+ нужно было использовать другие методы, и такие соединения были открыты совсем недавно (табл. 17.16). Эти катионы были синтезированы окислением пентафторидов хлора или брома такими исключительно сильными окислителями, как PtF_6, KrF^+ или KrF_3^+, например:



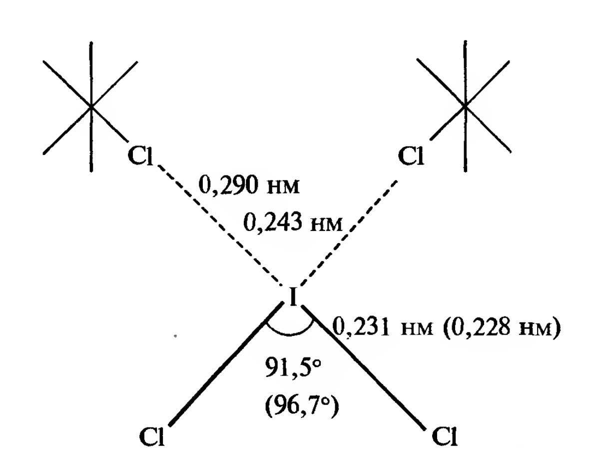
а $[ClF_2][SbF_6]$ (и $[AsF_6]$)



б $[BrF_2][SbF_6]$, в скобках указаны расстояния для $[BrF_2]_2[GeF_6]$ [62]



в $[ICl_2][SbF_6]$



г $[ICl_2][SbCl_6]$, в скобках указаны расстояния для $[AlCl_4]$

Рис. 17.13. Цепочечные структуры соединений, содержащих трехатомные катионы XY_2^+: *а* — $[ClF_2][SbF_6]$ (в скобках указаны расстояния для $[ClF_2][AsF_6]$); *б* — $[BrF_2][SbF_6]$; *в* — $[ICl_2][SbF_6]$, показана слабо изогнутая конфигурация фрагмента Sb–F···I и очень короткое расстояние I···F; *г* — $[ICl_2][SbCl_6]$ (в скобках указаны расстояния для соли с анионом $[AlCl_4]^-$)

$$ClF_5(\text{избыток}) + PtF_6(\text{красный газ}) \xrightarrow[\text{комн. темпер.}]{\text{сапфировый реактор}} ClF_6^+PtF_6^- + ClF_4^+PtF_6^-$$

(ярко-желтое твердое вещество)

$$BrF_5(\text{избыток}) + KrF^+AsF_6^- \longrightarrow Kr + BrF_6^+AsF_6^-$$

Колебательные спектры и спектроскопия ЯМР ^{19}F для всех трех катионов XF_6^+ и мёссбауэровские спектры (^{129}I) для $[IF_6][AsF_6]$ позволили установить октаэдрическое (O_h) строение этих катионов, что следовало ожидать для частиц, изоэлектронных с SF_6, SeF_6 и TeF_6 соответственно.

Попытки получить ClF_7 и BrF_7 по реакции соответствующего катиона с NOF не удались; вместо этого протекали следующие реакции:

$$ClF_6^+PtF_6^- + NOF \longrightarrow NO^+PtF_6^- + ClF_5 + F_2$$

$$BrF_6^+AsF_6^- + 2NOF \xrightarrow{-78\,^\circ C} NO^+AsF_6^- + NO^+BrF_6^- + F_2$$

Разумеется, эти катионы — исключительно сильные окислители, например:

$$O_2 + BrF_6^+AsF_6^- \longrightarrow O_2^+AsF_6^- + BrF_5 + {}^1/_2F_2$$

$$Xe + BrF_6^+AsF_6^- \longrightarrow XeF^+AsF_6^- + BrF_5$$

$$Rn + IF_6^+SbF_6^- \longrightarrow RnF^+SbF_6^- + IF_5$$

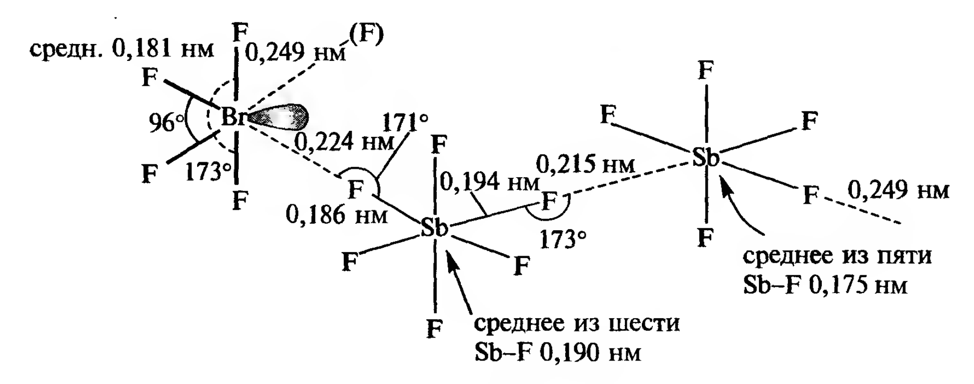


Рис. 17.14. Структура $[BrF_4][Sb_2F_{11}]$ (см. пояснения в тексте)

17.2.6. Катионы галогенов [84, 89]

Давно было известно, что иод растворяется в жидких сильных окислителях, таких как олеум, и дает ярко-синие парамагнитные растворы, но только в 1966 г. выяснилось, что такое поведение обусловлено образованием катиона дииода I_2^+. (Получение аналогичных ярко-окрашенных растворов S, Se и Te уже обсуждалось на с. 21, 111.) Энергии ионизации Br_2 и Cl_2 больше, чем для I_2 (табл. 17.17), однако меньше, чем для O_2, который может подобным образом окисляться до O_2^+ (т. 1, с. 574). Так, сейчас уже четко установлено существование ярко-красной катионной частицы Br_2^+, однако Cl_2^+ обнаружен только в электрическом разряде низкого давления методом электронной спектроскопии. Некоторые свойства трех двухатомных катионов X_2^+ сравниваются со свойствами исходных молекулярных галогенов X_2 в табл. 17.17; как и следовало ожидать, ионизация уменьшает межатомное расстояние и увеличивает частоту колебаний (ν, $см^{-1}$) и силовую постоянную (*k*, $Н \cdot м^{-1}$). Основные методы синтеза кристаллических соединений Br_2^+ и I_2^+ — реакция сопропорционирования BrF_3, BrF_5 или IF_5 со стехиометрическим количеством галогена в присутствии SbF_5 или прямое окисление галогена избытком SbF_5 или SbF_5, растворенным в SO_2, например:

$$2I_2 + 5SbF_5 \xrightarrow{SO_2,\ 20\,°C} 2[I_2]^+[Sb_2F_{11}]^- + SbF_3$$

Сравнительно недавно [90] был разработан более простой метод синтеза, который включает окисление Br_2 или I_2 пероксидом $S_2O_6F_2$ (т. 1, с. 594) с последующим сольволизом в избытке SbF_5, например:

$$Br_2 + {}^1/_2S_2O_6F_2 \xrightarrow[\text{температура}]{\text{комнатная}} ({}^1/_2Br_2,\ \text{раствор в } BrSO_3F) \xrightarrow{3SbF_5} [Br_2]^+[Sb_3F_{16}]^-$$

Ярко-красные кристаллы $[Br_2]^+[Sb_3F_{16}]^-$ плавятся при 85,5 °C, превращаясь в вишнево-красную жидкость. Темно-синие кристаллы $[I_2]^+[Sb_2F_{11}]^-$ плавятся точно при 127 °C, а синий твердый $[I_2]^+[Ta_2F_{11}]^-$ плавится при 120 °C. Когда растворы $[I_2]^+$ в HSO_3F охлаждают ниже −60 °C, происходит резкое изменение цвета от темно-синего к красному, поскольку катион димеризуется в соответствии с уравнением $2[I_2]^+ \rightleftharpoons [I_4]^{2+}$. Одновременно резко уменьшается парамагнитная восприимчивость раствора и его электропроводность. Изменение быстрое, но обратимое: синий цвет снова появляется при нагревании.

Таблица 17.17. Сравнение свойств двухатомных галогенов X_2 и катионов X_2^+

Частица	*I*, кДж · $моль^{-1}$	*r*, нм	ν, $см^{-1}$	*k*, $Н \cdot м^{-1}$ [a]	$λ_{макс}$, нм
Cl_2	1110	0,199	554	316	330
Cl_2^+	–	0,189	645	429	–
Br_2	1014	0,228	319	238	410
Br_2^+	–	0,213	360	305	510
I_2	900	0,267	215	170	520
I_2^+	–	0,256	238	212	640

[a] Силовая постоянная *k* в Ньютон/метр: 1 миллидина/Å = 100 $Н \cdot м^{-1}$.

В течение последних двадцати лет были получены спектры КР, данные рентгенографии и других методов исследования для многих ярко-окрашенных катионов галогенов, сведения о которых приведены в табл. 17.18.

Типичные методы получения включают прямое окисление галогена а) в отсутствие растворителя, б) в растворителе, который сам служит окислителем (например, AsF_5) или в) в неактивном растворителе (таком как SO_2). Ниже приведены некоторые примеры:

$$Cl_2 + ClF + AsF_5 \xrightarrow{-78\,°C} Cl_3^+AsF_6^-$$

$${}^3/_2Br_2 + O_2^+AsF_6^- \longrightarrow Br_3^+AsF_6^- + O_2$$

Таблица 17.18. Исследованные катионы галогенов

(Cl_2^+)	Br_2^+ вишнево-красный	I_2^+ ярко-синий
Cl_3^+ желтый	Br_3^+ коричневый	I_3^+ темный черно-коричневый
	—	I_4^{2+} красно-коричневый
	Br_5^+ темно-коричневый	I_5^+ черно-зеленый [a]
	—	(I_7^+) черный

[a] $[I_5]^+[AlCl_4]^-$ — зеленовато-черные иглы, в тонком слое — темные красно-коричневые.

$$4Br_2 + BrF_3 + 3AsF_5 \longrightarrow 3Br_3^+AsF_6^-$$

(сублим. при 50 °C, разлаг. при 70 °C)

$$3I_2 + 3AsF_5 \xrightarrow{\text{в } AsF_5 \text{ или } SO_2} 2I_3^+AsF_6^- + AsF_3$$

$$3I_2 + S_2O_6F_2 \longrightarrow 2I_3^+SO_3F^- \text{ (т. пл. 101,5 °C)}$$

$$I_2 + ICl + AlCl_3 \longrightarrow I_3^+AlCl_4^- \text{ (т. пл. 45 °C)}$$

$$2I_2 + ICl + AlCl_3 \longrightarrow I_5^+AlCl_4^- \text{ (т. пл. 50 °C)}$$

$$7I_2 + S_2O_6F_2 \longrightarrow 2I_7SO_3F \text{ (т. пл. 90,5 °C)}$$

Были получены и другие соединения [91], включая темно-коричневые комплексы золота(III) $[Br_3][Au(SO_3F)_4]$ (разлаг. при ~150 °C) и $[Br_5][Au(SO_3F)_4]$ (т. пл. 65 °C).

Трехатомные катионы X_3^+ нелинейны и изоструктурны с другими 20-электронными частицами, такими как XY_2^+ (с. 185) и SCl_2 (с. 43). Разница в длинах связей и углах между I_3^+ (рис. 17,15 [92]) и линейным 22-электронным анионом I_3^- (с. 183) значительна, как и сходство первого с изоэлектронным анионом Te_3^{2-} (с. 114). Подобным образом Br_3AsF_6 изоморфен с I_3AsF_6; в этом нелинейном катионе длина связи Br–Br равна 0,2270 нм, а валентный угол 102,5° [93] (ср. с Br_3^-, табл. 17.15).

Строение пятиатомных катионов Br_5^+ (**2**) [94] и I_5^+ (**3**) [95], установленное рентгеноструктурным анализом для их солей с анионом AsF_6^-, центросимметричное (симметрия C_{2h}), как и у аналогичного катиона $I_3Cl_2^+$ (**1**) (с. 186). Числа в скобках на схеме (**2**) относятся к соли с анионом SbF_6^-

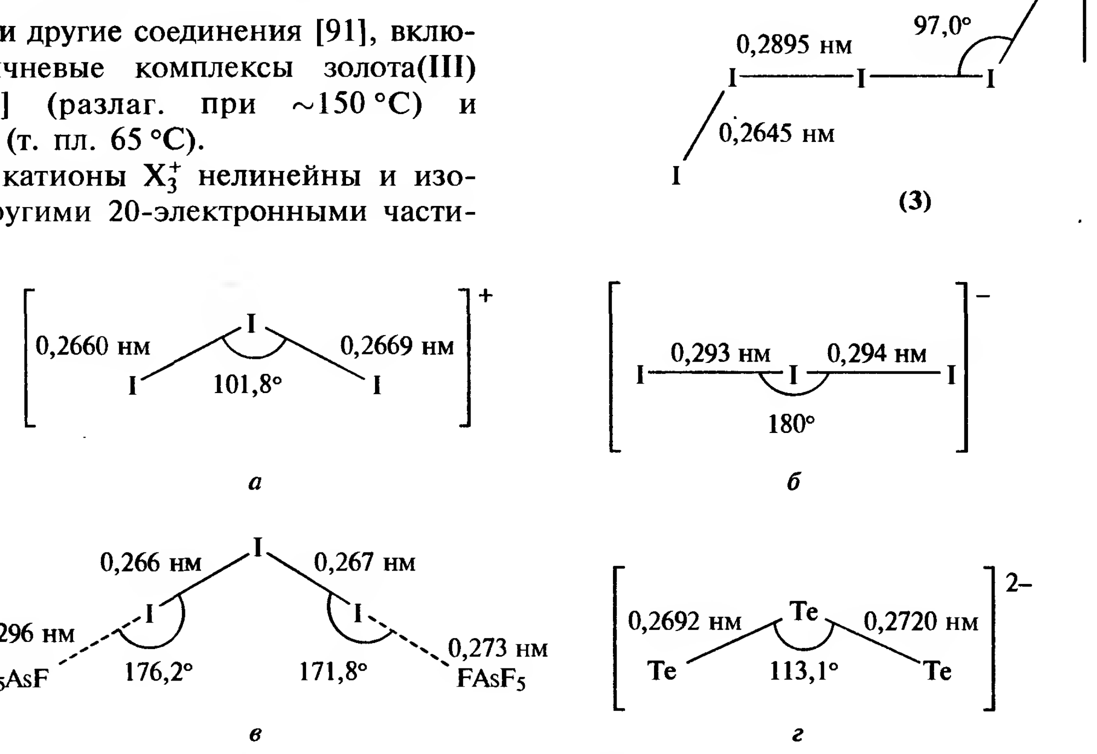


Рис. 17.15. Строение нелинейного катиона I_3^+ в I_3AsF_6 (*а*); более слабые катион-анионные взаимодействия вдоль цепи (*б*) (см. также рис. 17.13). Для сравнения приведены геометрические параметры 22-электронного аниона I_3^- (*в*) и нелинейного 20-электронного аниона Te_3^{2-} (*г*). Данные для последнего относятся к соединению $[K(crypt)]_2Te_3 \cdot en$; в самом K_2Te_3, где существуют более сильные катион-анионные взаимодействия, длина связи Te–Te составляет 0,280 нм, а угол 104,4°.

Существование соединения черного цвета, отвечающего составу I_7SO_3F (т. пл. 90,5 °С), было установлено [96] по локальному максимуму температуры плавления на фазовой диаграмме системы I_2—$S_2O_6F_2$, наряду с известными соединениями I_3SO_3F (т. пл. 101,5 °С), ISO_3F (т. пл. 50,2 °С) и $I(SO_3F)_3$ (т. пл. 33,7 °С), но структура этого соединения не изучена и присутствие в кристаллах дискретного семиатомного катиона I_7^+ не доказано.

17.2.7. Оксиды хлора, брома и иода

Пожалуй, нигде больше различия между галогенами не выражены столь ярко, как в их бинарных соединениях с кислородом. Это обусловлено как теми факторами, которые отличают фтор от более тяжелых членов группы (с. 153), так и тем обстоятельством, что кислород менее электроотрицателен, чем фтор, но более электроотрицателен, чем Cl, Br и I. Изменения относительной прочности связей O–X и особенности окислительно-восстановительных свойств галогенов условливают большое разнообразие стехиометрического состава, структуры, термической устойчивости и реакционной способности различных производных. Бинарные соединения, образованные кислородом и фтором, были описаны ранее (т. 1, с. 592). Известно еще около 25 бинарных оксидов галогенов, которые сильно различаются по свойствам — от чувствительных к механическому воздействию жидкостей (взрываются при ударе) и короткоживущих радикалов до вполне устойчивых твердых веществ. Удобне рассматривать кислородные производные для каждого из трех галогенов отдельно, хотя сравнительный анализ соответствующих однотипных соединений весьма поучителен, а их химия отчасти родственна химии оксокислот (с. 197) и оксофторидов (с. 217) галогенов.

Оксиды хлора [97, 98]

Несмотря на неустойчивость (или, возможно, благодаря ей), оксиды хлора подробно изучались и некоторые из них (такие как Cl_2O и особенно ClO_2) находят широкое применение в промышленности. Они также играют важную роль в исследованиях верхних слоев атмосферы в связи с разрушением стратосферного озона продуктами фотолиза фторхлоруглеродов (с. 194). Нам предстоит рассмотреть следующие соединения:

Cl_2O: при комнатной температуре — коричнево-желтый газ (или красно-коричневые жидкость и твердое вещество при низких температурах); открыт в 1834 г.; при нагревании или попадании искры взрывается.

Cl_2O_3: темно-коричневое твердое вещество, которое взрывается даже ниже 0 °С; открыт в 1967 г.

ClO_2: парамагнитный газ желтого цвета (темно-красные парамагнитные жидкость и твердое вещество), открыт в 1811 г. Г. Дэви; в жидком состоянии взрывается выше –40 °С; в газообразном виде при комнатной температуре может взрываться при давлении выше 50 мм рт. ст (6,7 кПа); несмотря на это каждый год только в Северной Америке производится в количестве более полумиллиона тонн.

Cl_2O_4: светло-желтая жидкость $ClOClO_3$, легко разлагается при комнатной температуре на Cl_2, O_2, ClO_2 и Cl_2O_6; открыт а 1970 г.

Cl_2O_6: темно-красная жидкость, которая находится в равновесии с мономером ClO_3, существующим в газовой фазе; разлагается до ClO_2 и O_2; открыт в 1843 г.

Cl_2O_7: бесцветная маслянистая жидкость, которая может быть перегнана при пониженном давлении; открыт в 1900 г.

Кроме того, известны короткоживущий радикал ClO, радикал пероксид хлора ClOO (сравните с описанным выше OClO) и радикал тетраоксид хлора ClO_4 (с. 195).

Некоторые физические и молекулярные свойства оксидов хлора приведены в табл. 17.19. Все эти соединения эндотермичны, имеют высокие положительные значения энтальпии и энергии Гиббса образования.

Структурные данные приведены на рис. 17.16. Cl_2O имеет симметрию C_{2v}, как и следовало ожидать для молекулы с 20-валентными электронами; межатомные расстояния соответствуют обычным одинарным связям, а валентный угол сравним с углом в подобных молекулах — таких как OF_2, H_2O, SCl_2 и др. Молекула диоксида хлора ClO_2 также отвечает симметрии C_{2v}, однако имеет только 19 валентных электронов, что отражается в существенном укорачивании связей Cl–O и увеличении валентного угла, который лишь на 1,7° меньше, чем в 18-электронной частице SO_2 (с. 51). ClO_2 — интересный пример молекулы с нечетным числом электронов, которая не склонна к димеризации (ср. с NO, т. 1, с. 416); расчеты позволяют предположить, что неспаренный электрон делокализован

Таблица 17.19. Физические и молекулярные свойства оксидов хлора

Свойство	Cl_2O	ClO_2	$ClOClO_3$	Cl_2O_6 (ж) ($\rightleftharpoons 2ClO_3$(г))	Cl_2O_7
Цвет и состояние при комн. температуре	Желто-коричневый газ	Желто-зеленый газ	Светло-желтая жидкость	Темно-красная жидкость	Бесцветная жидкость
Степень окисления хлора	+1	+4	+1,+7	+6	+7
Т. пл., °C	−120,6	−59	−117	3,5	−91,5
Т. кип., °C	2,0	11	44,5 (экстрапол.)	203 (экстрапол.)	81
d (ж, 0 °C), $г \cdot см^{-3}$	–	1,64	1,806	–	2,02
$\Delta H°_{обр}$ (газ, 298 K), $кДж \cdot моль^{-1}$	80,3	102,6	~180	(155)	272
$\Delta G°_{обр}$ (газ, 298 K), $кДж \cdot моль^{-1}$	97,9	120,6	–	–	–
$S°_{обр}$ (газ, 298 K), $Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	265,9	256,7	327,2	–	–
Дипольный момент μ, Д [а)]	0,78±0,08	1,78±0,01	–	–	0,72±0,02

[а)] $1\ Д = 3{,}3356 \cdot 10^{-30}$ Кл·м

в молекуле; этим, вероятно, объясняется отсутствие димеризации. Фактически димеризация отсутствует даже в жидкой и твердой фазах, а также в растворе. Напротив, точный изоэлектронный аналог этого оксида хлора — тионит-ион SO_2^- существует в виде дитионита $S_2O_4^{2-}$, хотя и с довольно длинной связью S–S (с. 71). Триоксид хлора ClO_3 в конденсированной фазе преимущественно димерный (см. ниже), как, вероятно, и BrO_2 (с. 195).

В газовой фазе молекула Cl_2O_7 обладает симметрией C_2 (рис. 17.16); фрагменты ClO_3 повернуты на 15° от заторможенной (шахматной) конфигурации с симметрией C_{2v}; мостиковые связи Cl–O тоже отклоняются на 4,7° от осей симметрии третьего порядка фрагментов ClO_3, а межатомные расстояния $Cl–O_\mu$ (одинарная связь) заметно меньше, чем $Cl–O_t$ (кратная связь). Последующие рентгеноструктурные исследования при температуре −160 °C

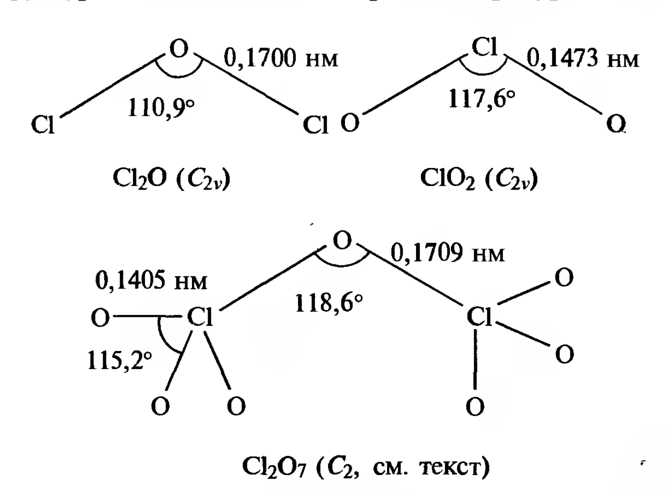


Рис. 17.16. Структура и геометрические параметры молекул газообразных оксидов хлора по данным микроволновой спектроскопии (ClO_2 и Cl_2O) и электронографии (Cl_2O_7)

подтвердили симметрию C_2 для Cl_2O_7 и установили, что межатомные расстояния $Cl–O_\mu$ равны 0,1723 нм, а среднее значение для $Cl–O_t$ — 0,1416 нм [99]. Однако рентгеновское исследование кристаллического Cl_2O_6 при −70 °C показало, что это соединение имеет ионный характер и отвечает формуле $[Cl^VO_2]^+[Cl^{VII}O_4]^-$, где угловой ион ClO_2^+ и тетраэдрический ион ClO_4^- размещаются в искаженной кристаллической структуре типа CsCl [100]: в ClO_2^+ длина связи Cl–O равна 0,1408 нм, а угол O–Cl–O 118,9°; в ClO_4^- средняя длина связи Cl–O равна 0,1443 нм. Структуры остальных оксидов хлора пока не установлены с такой же точностью.

Теперь остановимся на синтезе и химических свойствах оксидов хлора. Поскольку соединения сильно эндотермичны и обладают высокой положительной энергией Гиббса образования, их невозможно получить прямым взаимодействием Cl_2 и O_2. Монооксид дихлора Cl_2O лучше всего получать по реакции свежеприготовленного желтого HgO с газообразным Cl_2 (смешанным с сухим воздухом или растворенным в CCl_4):

$$2Cl_2 + 2HgO \longrightarrow HgCl_2 \cdot HgO + Cl_2O(г)$$

Эта реакция удобна как для лабораторного синтеза, так и для получения вещества в промышленных условиях. Другой крупнотоннажный способ — реакция газообразного хлора с влажным Na_2CO_3 в башенных или во вращающихся трубчатых реакторах:

$$2Cl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3 + 2NaCl + Cl_2O(г)$$

Cl_2O очень хорошо растворим в воде, его насыщенный при −9,4 °C раствор содержит 143,6 г Cl_2O

в 100 г воды; фактически этот газ — ангидрид хлорноватистой кислоты, с которой он находится в равновесии в водном растворе:

$$Cl_2O + H_2O \rightleftharpoons 2HOCl$$

Большая часть Cl_2O, получаемого в промышленности, потребляется в производстве гипохлоритов, в частности $Ca(OCl)_2$, он является эффективным отбеливателем для древесной массы и тканей. Cl_2O также используют для получения хлоризоциануратов (т. 1, с. 302) и хлорированных растворителей (с помощью цепных реакций, в которых Cl и OCl служат частицами, разветвляющими цепи) [101]. Реакции Cl_2O с неорганическими реагентами приведены на схеме.

Газообразная смесь Cl_2O и NH_3 бурно взрывается; суммарная реакция может быть представлена уравнением:

$$3Cl_2O + 10NH_3 \longrightarrow 2N_2 + 6NH_4Cl + 3H_2O$$

Диоксид хлора ClO_2 был открыт первым среди оксидов хлора, сейчас его получают в огромном количестве для отбеливания древесной массы и обработки воды [98, 102]; однако из-за способности взрываться в жидком виде или при высокой концентрации в газобразном виде его приходится получать в небольшой концентрации там же, где собираются использовать. По этой причине объем производства можно оценить только приблизительно, но известно, что в США его потребление в целлюлозо-бумажной отрасли увеличилось в 10 раз с 7800 т в 1955 г. до 78 800 т в 1970 г. Далее объем производства ClO_2 для этой цели стал расти медленнее, но суммарное его потребление в США во всех областях достигло в 1990 г. 361 000 т. Получение ClO_2 в Канаде росло параллельно и в 1990 г. достигло 200 000 т. Обычно ClO_2 получают восстановлением $NaClO_3$ с помощью NaCl, HCl, SO_2 или MeOH в сильнокислом растворе. В лаборатории используют и другие восстановители, включая щавелевую кислоту, N_2O, EtOH и сахарозу. Реакция с Cl^- в роли восстановителя может быть записана уравнением

$$ClO_3^- + Cl^- + 2H^+ \longrightarrow ClO_2 + {}^1/_2Cl_2 + H_2O$$

Загрязнение продукта газообразным хлором не всегда нежелательно, но его можно избежать, если использовать SO_2:

$$2ClO_3^- + SO_2 \xrightarrow[\text{раствор}]{\text{кислотный}} 2ClO_2 + SO_4^{2-}$$

В лабораторном масштабе путем восстановления $KClO_3$ влажной щавелевой кислотой удобно получать газ, разбавленный оксидами углерода:

$$ClO_3^- + {}^1/_2C_2O_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow ClO_2 + CO_2 + H_2O$$

Образцы чистого ClO_2 для измерений физических свойств могут быть получены восстановлением хлората серебра хлором при 90 °С:

$$2AgClO_3 + Cl_2 \longrightarrow 2ClO_2 + O_2 + 2AgCl$$

Окисление хлорита натрия хлором также может быть использовано как в промышленном масштабе (смешивание концентрированных водных растворов реагентов), так и в лаборатории (пропус-

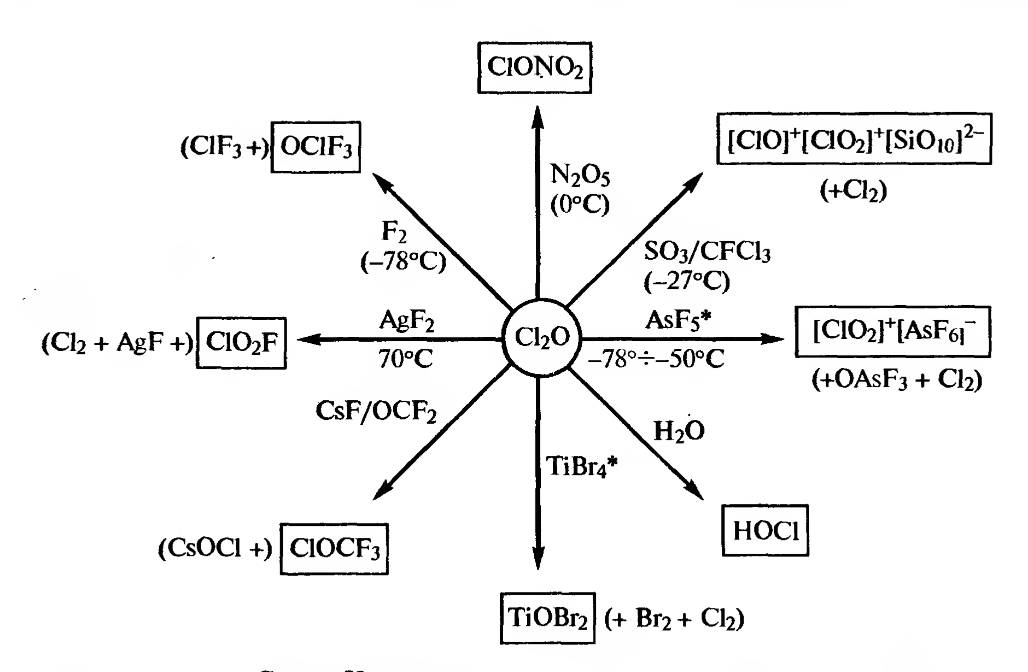


Схема. Некоторые реакции оксида дихлора.
* (Дополнения: $AsCl_3 \rightarrow AsO_2Cl$; $SbCl_3 \rightarrow SbO_2Cl$; $VOCl_3 \rightarrow VO_2Cl$; $TiCl_4 \rightarrow TiOCl_2$) [101]

кание смеси хлора с воздухом через колонку, заполненную твердым хлоритом натрия):

$$2NaClO_2 + Cl_2 \longrightarrow 2ClO_2 + 2NaCl$$

Получение ClO_2, очевидно, основано на окислительно-восстановительных свойствах соединений хлора с кислородом (с. 198); фактически первоначально этот газ получали простым, но исключительно опасным способом — диспропорционированием хлорноватой кислоты, высвобождаемой при реакции концентрированной серной кислоты с твердым хлоратом:

$$3HClO_3 \longrightarrow 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O$$

ClO_2 — сильный окислитель по отношению к органическим и неорганическим веществам и легко реагирует с S, P, PX_3 и KBH_4. Некоторые из его реакций приведены на схеме (см. ниже) [97].

ClO_2 растворяется в воде экзотермически; его темно-зеленые растворы, содержащие до 8 г ClO_2 в 1 л, в темноте разлагаются очень медленно. При низких температурах выделены кристаллические клатратные гидраты $ClO_2 \cdot nH_2O$ ($n \approx 6$–10). На свету нейтральные водные растворы подвергаются быстрому фоторазложению до смеси хлорноватой и хлороводородной кислот:

$$ClO_2 \xrightarrow{h\nu} ClO + O$$

$$ClO + H_2O \longrightarrow H_2ClO_2 \xrightarrow{ClO} HCl + HClO_3$$

Напротив, в щелочных растворах идет быстрое диспропорционирование до хлоритов и хлоратов (см. схему внизу).

Как фотохимическое, так и термическое разложение ClO_2 начинается гомолитическим расщеплением связи Cl–O:

$$ClO_2 \xrightarrow{\Delta \text{ или } h\nu} ClO + O; \qquad \Delta H^\circ_{298} = 278 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Последующие реакции зависят от условий. Фотолиз изолированных молекул в матрице из инертного материала под действием ультрафиолетового излучения дает радикалы ClO и ClOO. При комнатной температуре фотолиз сухого газообразного ClO_2 дает Cl_2, O_2 и небольшое количество ClO_3, который либо димеризуется, либо подвергается дальнейшему фотолизу с образованием Cl_2 и O_2:

$$ClO_2 + O \longrightarrow ClO_3$$

$$ClO + ClO \longrightarrow Cl_2 + O_2$$

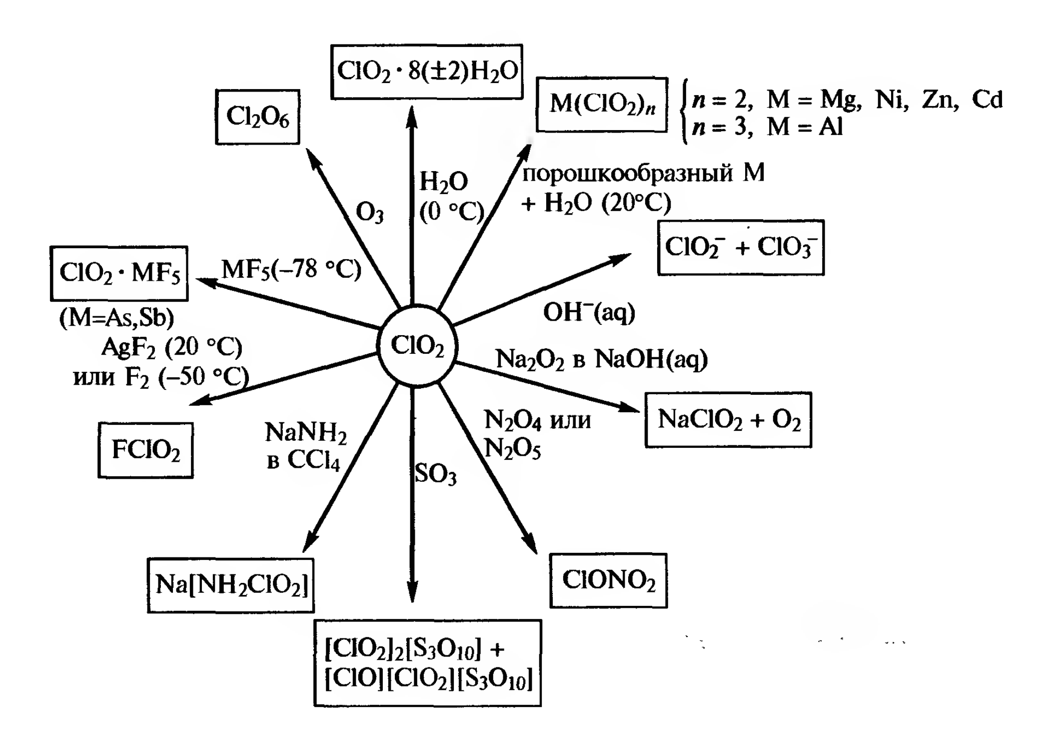
$$2ClO_3 \longrightarrow Cl_2O_6$$

$$2ClO_3 \longrightarrow Cl_2 + 3O_2$$

Напротив, фотолиз твердого ClO_2 при –78 °C дает небольшие количества как Cl_2O_3, так и Cl_2O_6:

$$ClO_2 + ClO \rightleftharpoons O{-}Cl{\cdots}Cl{<}^{O}_{O}$$

Радикал ClO, в частности, связан с реакциями, важными для состояния окружающей среды, которые ведут к истощению запаса озона и атомар-



ного кислорода в стратосфере [103]. В 1974 г. М. Молина и Ф. Роуленд впервые указали [104], что хлорфторуглероды (фреоны), такие как CCl_3F и CCl_2F_2, которые широко использовались в качестве пропеллентов для аэрозолей, хладагентов, растворителей и вспенивателей для пластмасс (пенопласты, поропласты) (т.1, с. 286), проникают в стратосферу (10–50 км над поверхностью Земли), где подвергаются фотолизу или реагируют с возбужденными атомами кислорода $O(^1D)$, порождая атомы Cl и оксиды хлора. Это ведет к непрерывному удалению O_3 и атомов O в ходе реакций

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$

$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

т.е. $O + O_3 \longrightarrow 2O_2$ плюс регенерация Cl

Истощение озонового слоя ведет к тому, что ультрафиолетовое излучение с длиной волны 290–320 нм все в большей степени проникает к поверхности Земли. Это может вызвать изменения климата и, возможно, рост заболеваемости людей раком кожи. Вот почему мировое производство фреонов, которое выросло в 15 раз между 1948 и 1973 г., потом резко упало; это показывают данные, приведенные ниже для CFC-11 и CFC-12 (в тоннах):

	1948 г.	1973 г.	1983 г.
CCl_3F (CFC-11)	2270	302 000	93 000
CCl_2F_2 (CFC-12)	2220	383 000	120 000

Снижение производства фреонов продолжается благодаря всеобщему соблюдению положений Монреальского (1989 г.) и Лондонского (1990 г.) Протоколов, и есть надежда, что наиболее вредные хлорфторуглероды будут в конце концов полностью ликвидированы. За эту работу Роуленд и Молина были удостоены Нобелевской премии по химии за 1995 год (вместе с П. Крутценом, который показал, что NO и NO_2 могут аналогичным образом действовать как катализаторы разрушения озонового слоя). Несколько отличных обзоров по этой теме содержат подробные сведения из области химии и метеорологии [105–108].

Большое значение короткоживущего радикала ClO обусловило многочисленные исследования способов его получения и молекулярных свойств. Разработано несколько методов синтеза этой частицы, например:

а) термическое разложение ClO_2 или ClO_3;
б) разложение $FClO_3$ в электрическом разряде;
в) пропускание микроволнового разряда радиочастотного диапазона через смесь Cl_2 и O_2;
г) реакции атомарного хлора с ClO или O_3 при 300 K;
д) газофазный фотолиз Cl_2O, ClO_2 или смеси Cl_2 и O_2.

Это эндотермическое соединение с $\Delta H^\circ_{обр}$ (298 K) = = 101,8 кДж·моль$^{-1}$, $\Delta G^\circ_{обр}$ (298 K) = 98,1 кДж·моль$^{-1}$ и S° (298 K) = 226,5 Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}). Межатомное расстояние Cl–O равно 01569 нм, дипольный момент 1,24 Д, энергия диссоциации связи D_0 = = 264,9 кДж·моль$^{-1}$ (ср. с BrO, с. 196 и IO, с. 197).

Перхлорат хлора $ClOClO_3$ получают по низкотемпературной реакции

$$MClO_4 + ClOSO_2F \xrightarrow{-45\,°C} MSO_3F + ClOClO_3 \quad (M = Cs,\ NO_2)$$

О его структуре и свойствах известно немного, он даже менее устойчив, чем ClO_2, и разлагается при комнатной температуре на Cl_2, O_2 и Cl_2O_6.

Гексаоксид дихлора Cl_2O_6 лучше всего получать озонолизом ClO_2:

$$2ClO_2 + 2O_3 \longrightarrow Cl_2O_6 + 2O_2$$

Это темно-красная жидкость; твердое вещество при –180 °C приобретает желтый цвет. Строение его в жидкой фазе неизвестно, возможны два варианта. Первый — структура со связью Cl–Cl, продукт димеризации парамагнитных газообразных частиц ClO_3. Однако результаты изучения магнитной восприимчивости для равновесия $Cl_2O_6 \rightleftharpoons 2ClO_3$ в жидкой фазе были опровергнуты более поздними исследованиями, которые установили отсутствие сигнала электронного спинового резонанса от ClO_3 и то, что ClO_2 (в качестве примеси) был единственной парамагнитной частицей, присутствующей в смеси. Поэтому приводимое всюду значение 7,24 кДж·моль$^{-1}$ для теплоты димеризации необоснованно. Второй вариант — димер с кислородным мостиковым фрагментом. Хотя его формирование и требует большей перестройки исходных пирамидальных мономерных частиц ClO_3, но он гораздо ближе к ионной структуре $[ClO_2]^+[ClO_4]^-$, которая была установлена рентгеноструктурным анализом (с. 191) твердой фазы. Фактически Cl_2O_6 в химическом отношении часто ведет себя как перхлорат хлорила, хотя опыт представления N_2O_4 в виде «нитрата нитрозила» (т. 1, с. 424) побуждает проявлять осторожность при попытках вывести геометрическое строение из химических свойств (ср. с дибораном, т. 1, с. 163).

Диспропорционирование Cl_2O_6 в водной среде дает смесь хлорноватой и хлорной кислот, а при действии безводного HF устанавливается равновесие:

$$Cl_2O_6 + H_2O \longrightarrow HClO_2 + HClO_4$$

$$Cl_2O_6 + HF \rightleftharpoons FClO_2 + HClO_4$$

Оксиды азота и их производные замещают ClO_2, образуя перхлораты нитрозила и нитроила. Эти и другие реакции представлены на приведенной ниже схеме.

Гептаоксид дихлора Cl_2O_7 — ангидрид хлорной кислоты (с. 209); его легко получить осторожной дегидратацией $HClO_4$ с помощью H_3PO_4 при −10 °C с последующей осторожной перегонкой при пониженном давлении: −35 °C и 1 мм рт. ст. Соединение представляет собой чувствительную к удару маслянистую жидкость; его физические свойства и структура уже были описаны (с. 191). Cl_2O_7 менее реакционноспособен, чем другие оксиды хлора, и не воспламеняет органические вещества при комнатной температуре. Растворение в воде или водных растворах щелочей приводит к образованию хлорной кислоты или перхлоратов соответственно. Термическое разложение (которое может идти со взрывом) начинается с разрушения мостиковой связи $Cl–O_\mu$, причем энергия активации составляет ~135 кДж · моль$^{-1}$:

$$Cl_2O_7 \xrightarrow{\Delta} ClO_3 + ClO_4$$

Оксиды брома

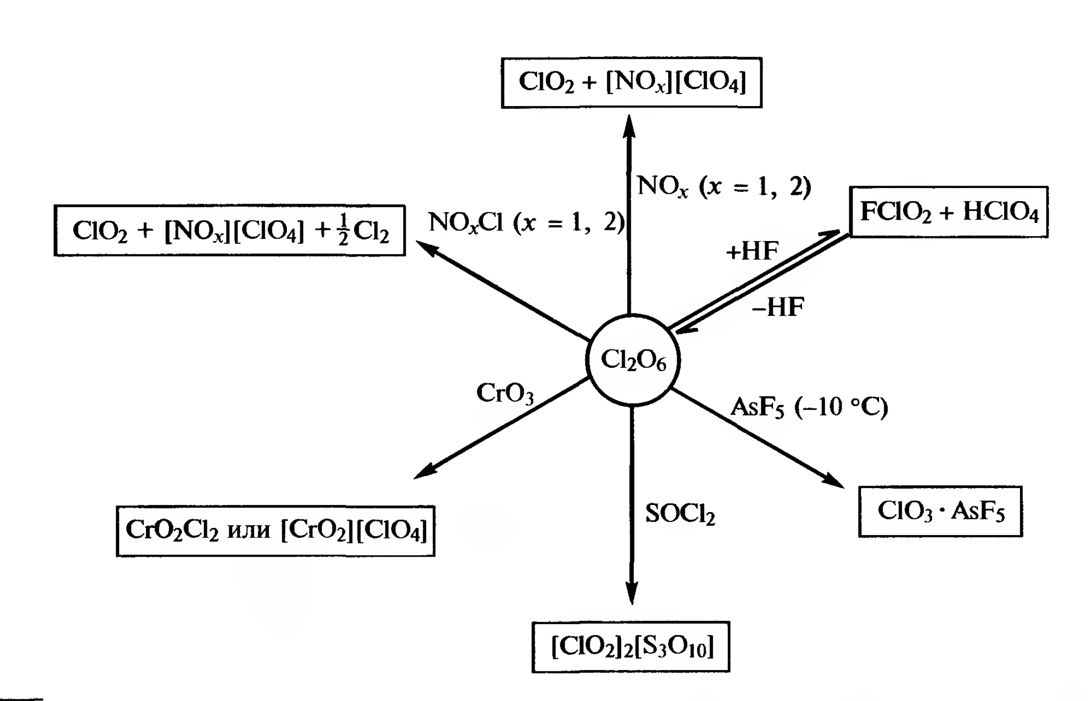
Оксиды брома не так многочисленны, меньше изучались и охарактеризованы намного хуже, чем десять оксидов хлора, рассмотренных в предыдущем разделе. Ниже перечислены соединения, существование которых достаточно надежно установлено.

Br_2O — темно-коричневое твердое вещество, умеренно устойчивое при −60 °C (т. пл. −17,5 °C, с разложением); получается по реакции паров брома с HgO (ср. с Cl_2O, с. 191), а лучше — низкотемпературным вакуумным разложением BrO_2. Молекула имеет симметрию C_{2v} как в твердой, так и в газовой фазе с расстоянием Br–O 0,185±0,001 нм и углом Br–O–Br 112±2° (определено по дальней тонкой структуре рентгеновского спектра поглощения — метод EXAFS) [109]. Он окисляет I_2 до I_2O_5, бензол — до 1,4-хинона и образует BrO^- в растворах щелочей.

«BrO_2» — светло-желтое кристаллическое вещество, количественно образуется из брома при его низкотемпературном озонолизе[1]:

$$Br_2 + 4O_3 \xrightarrow{CF_3Cl,\ -78\,°C} 2BrO_2 + 4O_2$$

Как недавно показано методом EXAFS, структура этого соединения отвечает пербромату брома $BrOBrO_3$ с межатомными расстояниями Br^I–O 0,1862 нм, Br^{VII}–O 0,1605 нм и



[1] Озонолиз Br_2 при 0 °C дает малоизученные белые твердые вещества, которые в зависимости от условий процесса имеют составы, близкие к Br_2O_5, Br_3O_8 и BrO_3; структурные данные по этим соединениям отсутствуют.

углом Br–O–Br, равным 110±3° [110] (ср. с $ClOClO_3$ и $BrOClO_3$). $BrOBrO_3$ термически неустойчив при температуре выше –40 °C и энергично разлагается на простые вещества при 0 °C; более медленное нагревание дает BrO_2 (см. выше). Взаимодействие с щелочами в водном растворе ведет к диспропорционированию:

$$6BrO_2 + 6OH^- \longrightarrow 5BrO_3^- + Br^- + 3H_2O$$

Реакция с F_2 дает $FBrO_2$, а с N_2O_4 — $[NO_2]^+[Br(NO_3)_2]^-$.

Br_2O_3 — оранжевые кристаллы, совсем недавно полученные при –90 °C из раствора в CH_2Cl_2 после обработки Br_2 озоном в CCl_3F. Этот оксид брома разлагается выше –40 °C, взрывается при быстром нагревании до 0 °C; рентгеноструктурный анализ показал, что это *син*-$BrOBrO_2$ с расстояниями Br^I–O 0,1845 нм, Br^V–O 0,1613 нм и углом Br–O–Br 111,6° [111]. Формально этот оксид — ангидрид бромноватистой и бромноватой кислот.

Помимо этих соединений существуют еще нестабильные мономерные радикалы BrO, BrO_2 и BrO_3, которые были получены γ-радиолизом или импульсным фотолизом анионов BrO^-, BrO_2^- и BrO_3^-. Для BrO межатомное расстояние равно 0,1721 нм, дипольный момент 1,55 Д, $\Delta H^\circ_{обр}$(298 K) = 125,8 кДж · моль$^{-1}$, $\Delta G^\circ_{обр}$(298 K) = 108,2 кДж · моль$^{-1}$ и S°(298 K) = = 237,4 Дж · моль$^{-1}$ · K^{-1}). Позднее [112] было показано, что импульсный пиролиз при 800–1000 °C смеси, содержащей Br_2, O_2 и Ar, дает пероксид брома [BrOO], который может быть обнаружен при 12 K и, судя по данным ИК- и УФ-спектроскопии, имеет нелинейное строение. Облучение этих частиц при длине волны 254 нм вызывает изомеризацию в диоксид брома [OBrO], молекулы которого также нелинейны (угол ≈110°) и который может быть снова превращен в пероксид облучением в матрице при длине волны более 360 нм.

Оксиды иода

Среди галогенов иод образует наиболее устойчивые оксиды, а I_2O_5 был получен (независимо) Ж. Гей-Люссаком и Г. Дэви еще в 1813 г. Однако, несмотря на этот почтенный «возраст», структура соединения была надежно установлена лишь в 1970 г. Наиболее удобный способ получения I_2O_5 — дегидратация иодноватой кислоты (с. 207) при 200 °C в потоке сухого воздуха, но он также может быть получен прямым окислением иода кислородом в тлеющем разряде. Структура I_2O_5 (рис. 17.17) представляет собой молекулярную частицу O_2IOIO_2, в которой два пирамидальных фрагмента IO_3 соединены через общий атом кислорода. Длина мостиковой связи I–O соответствует одинарной связи, в то время как концевая связь I–O заметно короче [113]. Существуют также межмолекулярные взаимодействия, которые объединяют молекулярные частицы в цепи с поперечными связями; таким образом каждый атом иода приобретает псевдо-пятерную координацию; шестая вершина искаженного октаэдра, вероятно, занята неподеленной электронной парой атома иода.

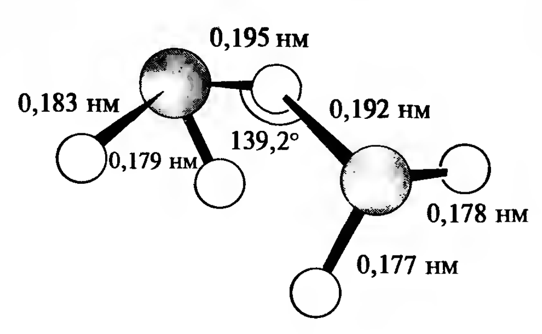


Рис. 17.17. Структура I_2O_5; приведены межатомные расстояния и конформация одной молекулярной частицы. Отметим, что молекула не имеет плоскости симметрии и не относится к типу C_{2v}

I_2O_5 образует белые гигроскопичные термодинамически устойчивые кристаллы: $\Delta H^\circ_{обр}$(298 K) = = –158,1 кДж · моль$^{-1}$, d = 4,980 г · см$^{-3}$. Соединение очень хорошо растворяется в воде, образуя соответствующую ему кислоту HIO_3. Сродство I_2O_5 к воде настолько велико, что поступающий в продажу «I_2O_5» фактически почти полностью состоит из HI_3O_8, т.е. $I_2O_5 \cdot HIO_3$. Взаимосвязи между этими соединениями и гораздо менее устойчивыми оксидами I_4O_9 и I_2O_4 показаны на схеме, приведенной на с. 197.

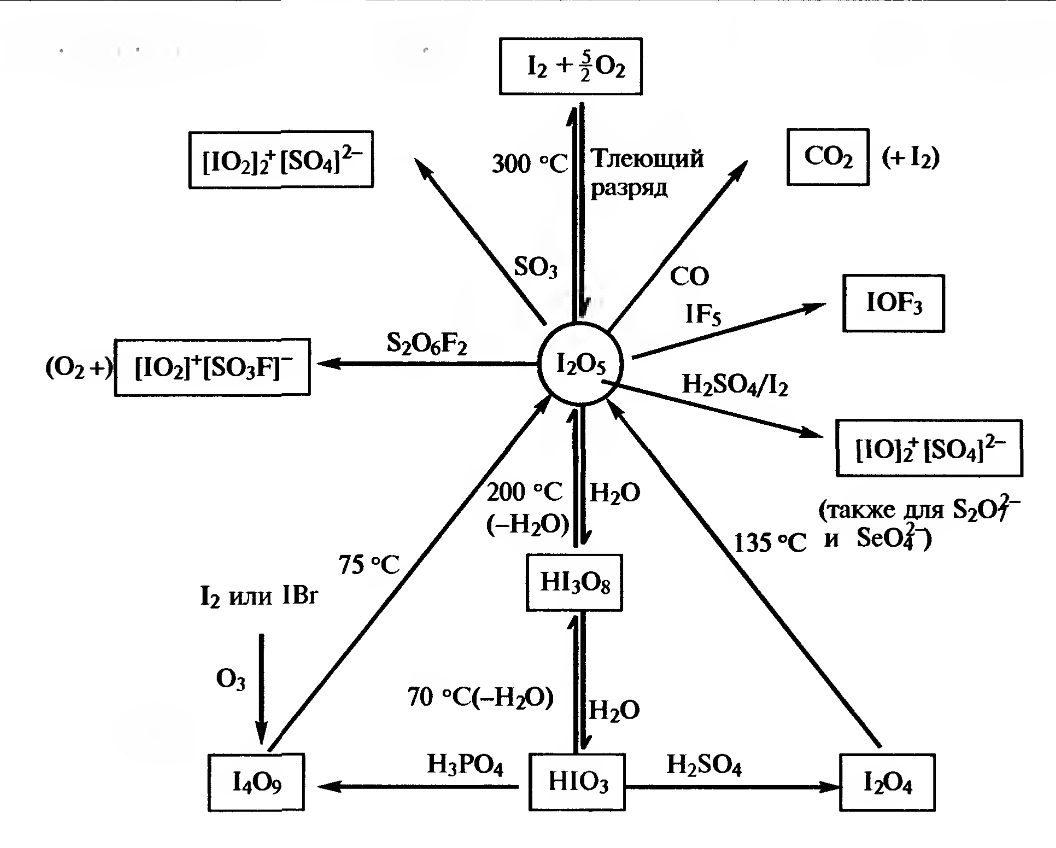
I_4O_9 — гигроскопичный желтый порошок, который разлагается до I_2O_5 при нагревании выше 75 °C; I_2O_4 образует диамагнитные лимонно-желтые кристаллы (d = 4,2 г · см$^{-3}$); он начинает разлагаться выше 85 °C, а при 135 °C быстро превращается в I_2O_5:

$$2I_4O_9 \xrightarrow{75\,^\circ C} 3I_2O_5 + I_2 + {}^3/_2O_2$$

$$5I_2O_4 \xrightarrow{135\,^\circ C} 4I_2O_5 + I_2$$

Строение этих оксидов неизвестно, однако I_4O_9 приписывают формулу $I^{III}(I^VO_3)_3$, а I_2O_4 — формулу $[IO]^+[IO_3]^-$.

Отметим, что I_2O_5 — один из немногих реагентов, которые быстро и полностью окисляют CO при комнатной температуре:



$$5CO + I_2O_5 \longrightarrow I_2 + 5CO_2$$

Эта реакция служит основой для удобного аналитического метода определения концентрации CO в атмосфере или других смесях газов. I_2O_5 также окисляет NO, C_2H_4 и H_2S. Под действием SO_3 и $S_2O_6F_2$ из I_2O_5 получаются соли катиона иодила $[IO_2]^+$, в то время как концентрированная H_2SO_4 и родственные кислоты превращают I_2O_5 в производные иодозил-катиона $[IO]^+$. Фторирование I_2O_5 с помощью F_2, BrF_3, SF_4 или $FClO_2$ дает IF_5, который и сам реагирует с оксидом, образуя OIF_3. Следует также указать другие родственные соединения, которые изучены в последнее время: $I(OTeF_5)_3$, $O{=}I(TeOF_5)_3$, $I(OTeF_5)_5$, $[I(OTeF_5)_4]^-$ и $[O{=}I(OTeF_5)_4]^-$ [114]; у всех этих соединений структуры совпадают с ожидаемыми (см. с. 43, 126, 243, 246).

Помимо устойчивого I_2O_5 и умеренно устойчивых I_4O_9 и I_2O_4 обнаружено несколько короткоживущих радикалов, получаемых в процессе γ-радиолиза или импульсного фотолиза иодатов в растворе щелочи:

$$IO_3^- \xrightarrow{h\nu} IO_2 + O^-$$

$$IO_3^- + O^- \xrightarrow{H_2O} IO_3 + 2OH^-$$

$$IO_3^- + IO_2 \longrightarrow IO + IO_4^-$$

Для эндотермического радикала IO, изученного в газовой фазе, межатомное расстояние равно 0,1867 нм, а энергия связи ~175±20 кДж · моль$^{-1}$. Это означает, что, хотя высшие оксиды иода устойчивее, чем все оксиды хлора и брома, IO значительно менее устойчив, чем ClO (с. 194) или BrO (с. 196). Энтальпия образования IO и другие термодинамические свойства таковы: $\Delta H^\circ_{обр}$(298 K) = 175,1 кДж · моль$^{-1}$; $\Delta G^\circ_{обр}$(298 K) = 149,8 кДж · моль$^{-1}$; S°(298 K) = = 245,5 Дж · моль$^{-1}$ · K^{-1}).

17.2.8. Оксокислоты галогенов и их соли

Общие положения [115]

Препаративная химия и технические применения оксокислот галогенов и их солей активно изучались более двухсот лет (с. 141), и сейчас эти соединения можно систематизировать с позиций общих принципов термодинамики. Термодинамические данные представлены в виде потенциалов восстановления и констант равновесия; эти параметры вместе с относительными скоростями конкурирующих реакций позволяют установить многочисленные взаимосвязи в химии водных растворов галогенов. Так, хотя все галогены в некоторой степени растворимы в воде, реакции диспропорционирования и окислительно-восстановительные процессы с растворителем очень сильно зависят от

условий — таких как pH и концентрация (которые влияют на термодинамические переменные) и присутствие катализаторов или световое облучение (которое помогает преодолевать активационные барьеры). Фтор, как всегда, проявляет свою исключительность; из-за своего очень высокого стандартного потенциала восстановления ($E^\circ(^1/_2F_2/F^-) = +2,866$ В) он очень активно реагирует с водой при любых значениях pH (т. 1, с. 585).

Для фтора известна только фторноватистая кислота HOF (с. 201). Для более тяжелых галогенов известны и другие оксокислоты (табл. 17.20), хотя большинство из них невозможно выделить в чистом виде, так как они устойчивы только в водном растворе или в виде солей. В виде индивидуальных соединений были выделены только безводная хлорная кислота ($HClO_4$), иодноватая кислота (HIO_3), ортоиодная кислота H_5IO_6 и метаиодная кислота (HIO_4).

Стандартные потенциалы восстановления производных хлора, брома и иода в кислой и щелочной среде представлены на рис. 17.18 (с. 199). Значения потенциалов для пар $^1/_2X_2/X^-$ не зависят от pH и вместе с потенциалом пары $^1/_2F_2/F^-$ демонстрируют закономерное уменьшение окислительной способности галогенов в ряду $F_2(+2,866$ В$) > Cl_2(+1,358$ В$) > Br_2(+1,066$ В$) > I_2(+0,536$ В$)$. С учетом того, что $E^\circ(^1/_2O_2/H_2O) = 1,229$ В, эти значения показывают, что потенциалы для реакций

$$X_2 + H_2O \longrightarrow {}^1/_2O_2 + 2H^+ + 2X^-$$

уменьшаются в ряду $F_2(+1,637$ В$) > Cl_2(+0,129$ В$) > Br_2(-0,163$ В$) > I_2(-0,693$ В$)$. Как уже говорилось, это означает, что F_2 будет окислять воду до O_2; то же самое могло бы относиться и к хлору, если бы отсутствовали кинетические факторы, замедляющие процесс. Действительно, если бы не существовало такое большое перенапряжение для кислорода, хлор не выделился бы при электролизе водных растворов хлоридов при низких плотностях тока; очевидно, что это явление имеет большое технологическое значение для промышленного получения хлора электролизом рассолов (с. 148).

Для всех других окислительно-восстановительных пар на рис. 17.18 (т.е. для всех пар, включающих кислородсодержащие частицы) повышение pH, как и следовало ожидать, резко уменьшает снижение E° (т. 1, с. 407). Например, в кислой среде паре $BrO_3^-/^1/_2Br_2$(ж) отвечает равновесие реакции

$$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons {}^1/_2Br_2(ж) + 3H_2O;$$

$$E^\circ = 1,478 \text{ В}$$

Понятно, что константа равновесия зависит от концентрации катионов водорода в шестой степени, и когда последняя снижается (скажем, до 10^{-14} в 1 М щелочи), потенциал также уменьшается согласно формуле $\sim(RT/nF)\lg[H^+]^6$, т.е. приблизительно на $(0,0592/5)\cdot 14\cdot 6 \approx 0,99$ В. В соответствии с этим для реакции

$$BrO_3^- + 3H_2O + 5e^- \rightleftharpoons {}^1/_2Br_2(ж) + 6OH^-$$

потенциал при pH 14 составит 0,485 В (расчетное значение ~0,49 В).

Данные, приведенные на рис. 17.18, представлены в графической форме на рис. 17.19, где показаны диаграммы вольт-эквивалентов (т. 1, с. 408) для кислых и щелочных растворов. Из них видно, что Cl_2 и Br_2 намного устойчивее к диспропорционированию в кислых растворах (вогнутый угол при X_2), чем в щелочных растворах (выпуклый угол).

С использованием констант равновесия получим:
Кислый раствор

$$X_2 + H_2O \rightleftharpoons HOX + H^+ + X^-;$$

$$K_{кисл} = \frac{[HOX][H^+][X^-]}{[X_2]}$$

Щелочной раствор

$$X_2 + 2OH \rightleftharpoons OX^- + H_2O + X^-;$$

$$K_{щел} = \frac{[OX^-][X^-]}{[X_2][OH^-]^2}$$

Для Cl_2, Br_2 и I_2 значения $K_{кисл}$ равны соответственно $4,2\cdot10^{-4}$; $7,2\cdot10^{-9}$ и $2,0\cdot10^{-13}$, в то время

Таблица 17.20. Кислородные кислоты галогенов

Суффикс в названиях кислот	Хлор	Бром	Иод	Соли
-**новатист**ая (например, хлор**новатист**ая)	HOCl[а)]	HOBr[а)]	HOI[а)]	Гипогалогениты
-**ист**ая (например, хлор**ист**ая)	HOClO[а)]	(HOBrO?)[а)]	–	Галогениты
-**новат**ая (например, иод**новат**ая)	$HOClO_2$[а)]	$HOBrO_2$[а)]	$HOIO_2$	Галогенаты
-**н**ая (например, хлор**н**ая, бром**н**ая, метаиод**н**ая и ортоиод**н**ая)	$HOClO_3$	$HOBrO_3$[а)]	$HOIO_3$, $(HO)_5IO$, $H_4I_2O_7$	Пергалогенаты

[а)] Устойчивы только в водном растворе.

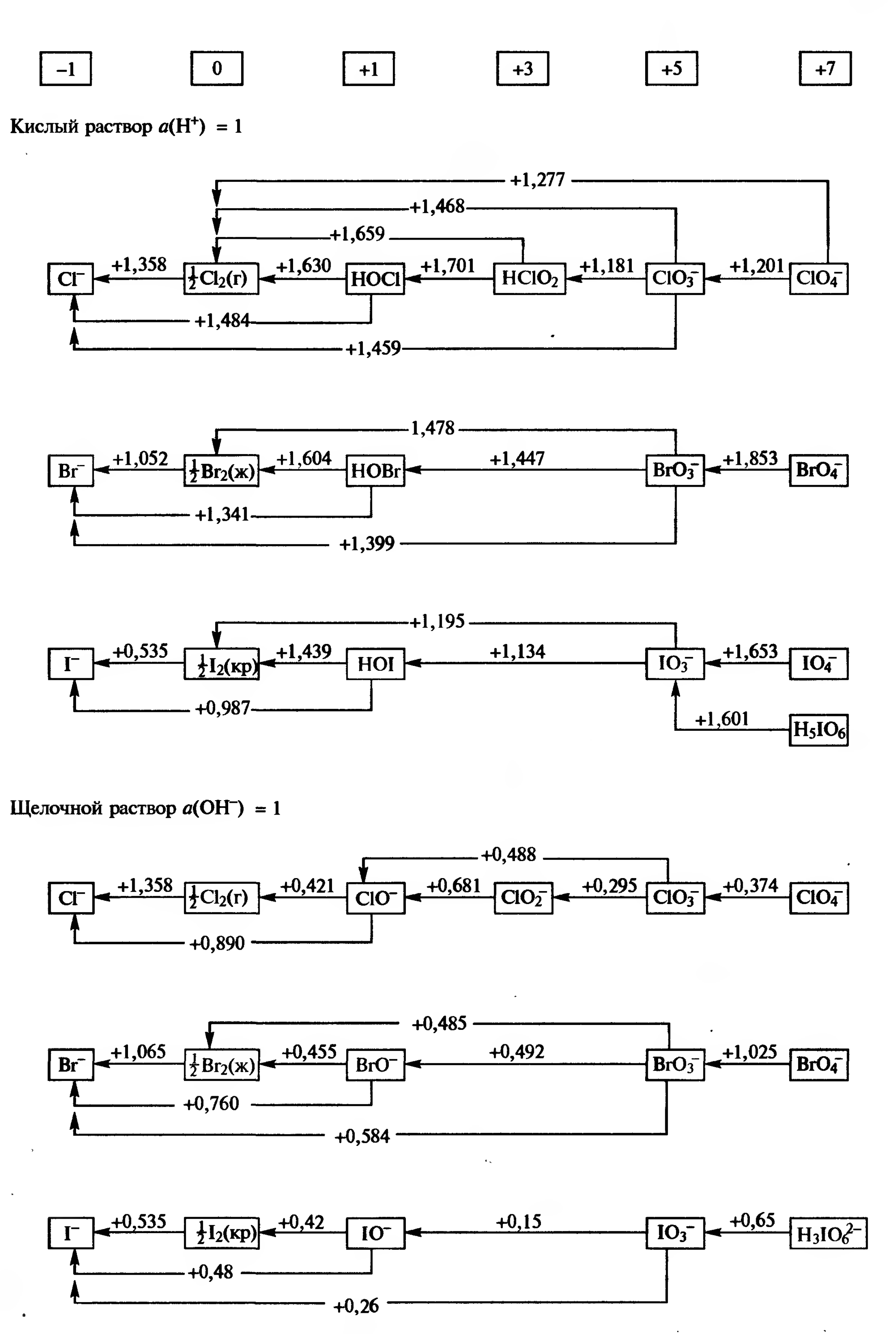


Рис. 17.18. Стандартные потенциалы восстановления (В) для производных хлора, брома и иода в кислых и щелочных растворах. Данные для астата см. на с. 228

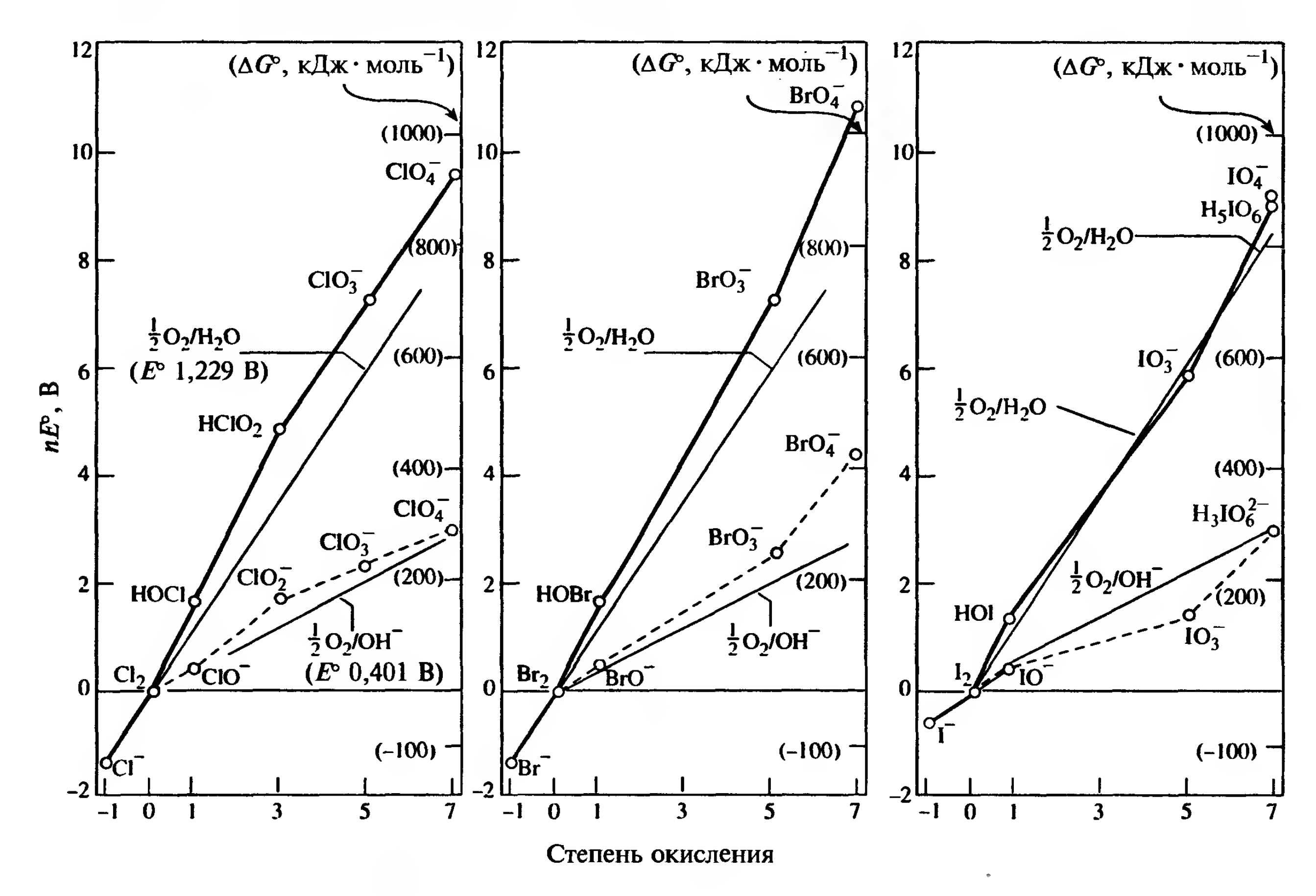


Рис. 17.19. Диаграммы вольт-эквивалентов для производных хлора, брома и иода

как значения $K_{щел}$ составляют $7{,}5 \cdot 10^{15}$; $2 \cdot 10^{8}$ и 30 соответственно. Это показывает склонность к диспропорционированию, очень сильную для хлора и существенно меньшую для брома и иода. В действительности ситуация сложнее в связи со стремлением самих гипогалогенит-ионов к диспропорционированию с образованием соответствующих галогенид-ионов:

$$3XO^- \rightleftharpoons 2X^- + XO_3^-$$

Константы равновесия этой реакции во всех случаях весьма велики: 10^{27} для ClO^-, 10^{15} для BrO^- и 10^{20} для IO^-. Однако, особенно в случае ClO^-, скорость диспропорционирования при комнатной температуре мала и становится заметной только выше 70 °С. Аналогичным образом диспропорционированию

$$4ClO_3^- \rightleftharpoons Cl^- + 3ClO_4^-$$

отвечает константа равновесия 10^{20}, но даже при 100 °С реакция идет очень медленно. Напротив, как показывает вогнутая форма вольт-эквивалентной кривой для BrO_3^- и IO_3^- (рис. 17.19), броматы и иодаты устойчивы к диспропорционированию как в кислой, так и в щелочной среде:

$$7IO_3^- + 9H_2O + 7H^+ \rightleftharpoons I_2 + 5H_5IO_6; \quad K = 10^{-85}$$

$$4IO_3^- + 3OH^- + 3H_2O \rightleftharpoons I^- + 3H_3IO_6^{2-}; \quad K = 10^{-44}$$

Более подробно разнообразные равновесия этого типа и другие окислительно-восстановительные реакции оксокислот галогенов рассмотрены в следующих разделах. Как и следовало ожидать, *скорость* окислительно-восстановительных реакций оксоанионов галогенов зависит (иногда очень сильно) от условий, в которых они протекают. Однако в качестве очень широкого обобщения можно отметить, что реакции протекают тем быстрее, чем меньше степень окисления галогена:

$$ClO_4^- < ClO_3^- < ClO_2^- \ll ClO^- \approx Cl_2;$$

$$BrO_4^- < BrO_3^- \ll BrO^- \approx Br_2;$$

$$IO_4^- < IO_3^- \text{ и } ClO_4^- < BrO_4^- < IO_4^-$$

Сила одноосновных кислот быстро возрастает при увеличении степени окисления галогена, в соответствии с правилами Полинга (т. 1, с. 54). Например,

приблизительные значения pK_a составляют 7,52 (HOCl), 1,94 (HOClO), –3 ($HOClO_2$), –10 ($HOClO_3$). В ряду Cl < Br < I сила аналогичных кислот возрастает.

Низшие кислородные кислоты галогенов НОХ и гипогалогениты XO^- [98,115]

Фторноватистая кислота (фтороксигенат водорода) HOF из оксокислот галогенов получена последней. Следы этого соединения были обнаружены в 1968 г. при фотолизе смеси F_2 и H_2O в матрице из твердого N_2 при 14–20 K, а весовые количества данного соединения впервые удалось получить М. Студьеру и Э. Эплмену в 1971 г. фторированием льда:

$$F_2 + H_2O \xrightarrow{-40\,°C} HOF + HF$$

Успешное выделение HOF зависит от того, насколько быстро ее удаляют из зоны реакции, чтобы предотвратить дальнейшее взаимодействие с HF, F_2 или H_2O (см. ниже). Используемый метод предусматривает рециркуляцию F_2 при давлении ~100 мм рт. ст. через U-образную трубку из фторопласта-3, наполненную увлажненными кольцами Рашига, нарезанными из тефлоновых (фторопласт-4) трубчатых «спагетти» (фторопласт-3 — полимер трифторхлорэтилена, фторопласт-4, или тефлон, — полимер тетрафторэтилена). U-Образную трубку выдерживают при температуре около –40 °С; выходящие продукты пропускают через U-образные трубки, охлажденные до –50 и –79 °С, чтобы удалить воду и HF, и, наконец, при –183 °С улавливают HOF. Использование ловушки, охлажденной до -50 °С, является существенным элементом схемы синтеза, поскольку без этого весь HOF улавливался при –79° вместе с H_2O, которую не удается удалить из-за их дальнейшего взаимодействия.

HOF — это белое твердое вещество, которое плавится при –117 °С, превращалась в светло-желтую жидкость. Температура кипения HOF (определена экстраполяцией) несколько ниже комнатной, а летучесть сравнима с летучестью HF, которым она всегда немного загрязнена. По спектроскопическим данным установлено, что молекула HOF нелинейная, с длинами связей H–O и O–F 0,0964 и 0,1442 нм соответственно и углом H–O–F, равным 97,2°. Этот валентный угол — наименьший из всех известных для атома кислорода в отсутствие стереохимических ограничений (для сравнения: H–O–H 104,7°, F–O–F 103,2°). Было высказано предположение, что это обстоятельство частично обусловлено электростатическим притяжением двух концевых атомов молекулы, поскольку данные ЯМР указывают на частичный заряд ~+0,5*e* на атоме H и примерно –0,5 *e* на атоме F. Отрицательный заряд на атоме фтора — промежуточный по величине между зарядом на атоме F в молекулах HF и OF_2.

Позднее экспериментальным путем была определена кристаллическая структура HOF при –160 °С [117]. Геометрические параметры в основном оказались такими же, как в молекуле газообразного соединения, однако рентгеноструктурным анализом определено несколько более короткое межатомное расстояние H–O (H–O 0,078 нм, O–F 0,1442 нм, угол H–O–F 101°). Молекулы объединены в цепи, расположенные вдоль винтовой оси, параллельной оси *b* кристалла, в результате формирования почти линейных связей O–H···O (угол 163°, расстояние O···O 0,2895 нм).

Самое заметное химическое свойство HOF — это ее неустойчивость. Она самопроизвольно разлагается до HF и O_2, иногда со взрывом (период полураспада примерно 30 мин в аппаратуре из фторопласта при комнатной температуре и давлении 100 мм рт. ст.). Она быстро реагирует с водой, образуя HF, H_2O_2 и O_2; в разбавленных кислотах H_2O_2 — преобладающий продукт, в то время как в щелочных растворах главный кислородсодержащий продукт реакции — O_2. Изучение кинетики этого процесса с использованием H_2O_2, обогащенной изотопом ^{18}O, показало уникальный факт: O_2, образующийся в реакции $HOF + H_2O_2 \rightarrow O_2 + HF + H_2O$, содержит существенное количество кислорода из HOF [118].

HOF реагирует с HF (реакция, обратная процессу получения). Она не дегидратируется до своего формального «ангидрида» OF_2, но в присутствии воды взаимодействует с F_2 с образованием этого соединения:

$$F_2 + HOF \xrightarrow{H_2O} OF_2 + HF$$

Однако эта реакция невозможна в газовой фазе в отсутствие H_2O.

В отличие от трудноуловимого, хотя и выделенного HOF, история HOCl уходит в прошлое более чем на два века, к первым экспериментам К. Шееле с Cl_2 в 1774 г. (с. 143); отбеливающее и обеззараживающее действие гипохлоритов также долгое время использовалось как на производстве, так и в быту. Все три соединения — HOCl, HOBr и HOI — высокореакционноспособные, относительно неустойчивые соединения, известные в основ-

ном в водных растворах. Наиболее удобный способ получения таких растворов — смещение равновесия гидролитического диспропорционирования (с. 198):

$$X_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + X^- + HOX$$

путем добавления HgO или Ag_2O, чтобы удалить галогенид-ионы. В промышленном масштабе водные растворы HOCl (содержащие Cl^-) легко приготовить по реакции хлора с водным раствором щелочи. С сильными основаниями, такими как NaOH и $Ca(OH)_2$, реакция протекает через стадию образования гипохлорит-ионов, но этот промежуточный продукт не образуется при использовании слабых основания, например $NaHCO_3$ или $CaCO_3$:

$$Cl_2 + 2OH^- \xrightarrow{\text{водн. р-р}} \{ClO^- + Cl^- + H_2O\}$$

$$\xrightarrow{Cl_2} 2HOCl + 2Cl^-$$

Растворы хлорноватистой кислоты с концентрацией до 5 М, не содержащие хлорид-ионов, могут быть получены обработкой Cl_2O водой при 0 °С или (в промышленности) пропусканием газообразного Cl_2O в воду. Концентрированные растворы HOCl фактически содержат заметное количество Cl_2O, который может образовывать отдельный слой и предположительно служит причиной желтого цвета таких растворов:

$$2HOCl(aq) \rightleftharpoons Cl_2O(aq) + H_2O(ж);$$

$$K\ (0°C) = 3{,}55 \cdot 10^{-3}$$

Экстракцией HOCl из содержащих хлорид-ионы водных растворов полярными органическими растворителями (кетоны, нитрилы, эфиры) могут быть получены с хорошим выходом растворы HOCl в органических растворителях. Альтернативный путь получения — электродиализ с использованием полупроницаемых мембран.

Растворы соответствующих гипогалогенитов могут быть получены при быстром диспропорционировании индивидуальных галогенов в холодных растворах щелочей (с. 198):

$$X_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons X^- + OX^- + H_2O$$

Такие растворы обязательно содержат примеси галогенид-ионов и продуктов разложения самих гипогалогенит-ионов. Альтернативный метод получения — электрохимическое окисление галогенидов в холодном разбавленном растворе или химическое окисления бромидов и иодидов:

$$X^- + OCl^- \longrightarrow Cl^- + OX^-\ (X = Br, I)$$

$$I^- + OBr^- \longrightarrow Br^- + OI^-$$

Гипохлориты можно также получить осторожной нейтрализацией водных растворов хлорноватистой кислоты или Cl_2O.

Наиболее устойчивы твердые гипохлориты Li, Ca, Sr и Ba (см. ниже). NaOCl малоустойчив и не может быть получен в чистом виде; KOCl известен только в растворе; Mg образует основный гипохлорит; имеются сведения о получении неочищенных гипохлоритов Ag и Zn. Известны также гидратированные соли. Твердые желтые гидратированные гипобромиты $NaOBr \cdot xH_2O$ ($x = 5$, 7) и $KOBr \cdot 3H_2O$ кристаллизуются из растворов Br_2 в холодных концентрированных MOH, однако эти соединения разлагаются при температуре выше 0 °С. До сих пор не выделено ни одного твердого гипоиодита.

HOCl более устойчива, чем HOBr и HOI. Микроволновая спектроскопия в газовой фазе подтверждает ожидаемую нелинейную геометрию с межатомными расстояниями H–O 0,097 нм, O–Cl 0,1693 нм, и углом H–O–Cl 103 ± 3° (ср. с HOF, с. 201). Все три кислоты HOX слабые, и в растворах их солей щелочная среда, поскольку равновесие

$$OX^- + H_2O \rightleftharpoons HOX + OH^-$$

сильно смещено вправо. Несмотря на высокое значение pH, растворы гипогалогенитов содержат значительные количества недиссоциированной кислоты. Приблизительные значения констант кислотной диссоциации K_a при комнатной температуре равны $2{,}9 \cdot 10^{-8}$ (HOCl), $5 \cdot 10^{-9}$ (HOBr), $\sim 10^{-11}$ (HOI); эти значения близки к константам диссоциации для многих α-аминокислот, их можно также сравнить с данными для угольной кислоты: $K_a = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$, которая в 10 раз сильнее, чем HOCl, и для фенола, который имеет $K_a = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$.

Способ и скорость разложения кислот состава HOX (и гипогалогенитов) в растворе очень сильно зависят от концентрации, pH и температуры растворов, присутствия или отсутствия солей, которые могут играть роль катализаторов, промоторов или активаторов, и светового облучения. Главные из конкурирующих процессов разложения таковы:

$$2HOX \longrightarrow 2H^+ + 2X^- + O_2$$

$$(\text{или } 2OX^- \longrightarrow 2X^- + O_2)$$

$$\text{и } 3HOX \longrightarrow 3H^+ + 2X^- + XO_3^-$$

$$(\text{или } 3OX^- \longrightarrow 2X^- + XO_3^-)$$

Кислоты разлагаются легче, чем анионы, поэтому гипогалогениты в щелочных растворах вполне ус-

Таблица 17.21. Окисление неорганических веществ с помощью HOCl или ClO$^-$

HOCl		ClO^-	
Реагент	Продукт	Реагент	Продукт
$HCOO^-$	CO_3^{2-}	ClO^-	ClO_2^-
$HC_2O_4^-$	CO_2	ClO_2^-	ClO_3^-
OCN^-	CO_3^{2-}, N_2, NO_3^-	CN^-	OCN^-
NH_3	NCl_3	NH_3	NH_2Cl
NO_2^-	NO_3^-	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
H_2O_2	O_2	IO_3^-	IO_4^-
S	SO_4^{2-}	Mn^{2+}	MnO_4^-
Br^-	Br_2 (кислая среда)	Br^-	BrO^-, BrO_3^- (щелочная среда)
I^-	I_2 (кислая среда)	I^-	IO^-, IO_3^- (щелочная среда)

тойчивы. Устойчивость анионов уменьшается в ряду $ClO^- > BrO^- > IO^-$.

Гипохлориты относятся к наиболее сильным из обычных окислителей, их реакции с неорганическими соединениями обычно можно представить как перенос атома O. Кинетические исследования показывают, что окисляющим реагентом в данной реакции может быть либо HClO, либо ClO^-, но очень редко оба одновременно. Некоторые типичные примеры приведены в табл. 17.21.

Гипохлориты реагируют с аммиаком и органическими аминами, образуя хлорамины. Характерный «хлорный» запах воды, стерилизованной гипохлоритом, на самом деле обусловлен хлораминами, которые получаются в результате действия гипохлорита на бактерии. Наоборот, гипобромиты количественно окисляют амины до N_2, протекающая при этом реакция используется при анализе мочи:

$$(NH_2)_2CO + 3OBr^- + 2OH^- \longrightarrow N_2 + CO_3^{2-} + 3Br^- + 3H_2O$$

Другие области применения кислот HOX и гипогалогенитов приведены в дополнении 17.4.

В заключение напомним, что помимо кислот состава HOX и гипогалогенитов металлов $M(OX)_n$ известны различные ковалентные (молекулярные) гипогалогениты. Сведения о гипохлоритах приведены в табл. 17.22. Все они при комнатной температуре представляют собой летучие жидкости или газообразные вещества, свойства которых обсуждаются на страницах этой книги (см. указатель). Органические гипогалогениты неустойчивы и быстро отщепляют HX или RX, образуя соответствующие альдегиды или кетоны.

$$ROH + HOX \longrightarrow ROX + H_2O$$

Таблица 17.22. Физические свойства некоторых молекулярных гипохлоритов

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C
$ClONO_2$	−107	18
$ClOClO_3$	−117	44,5
$ClOSO_2F$	−84,3	45,1
$ClOSF_5$	–	8,9
$ClOSeF_5$	−115	31,5
$ClOTeF_5$	−121	38,5
$ClOOSF_5$	−130	26,4
$ClOOCF_3$	−132	−22

$$RCH_2OX \longrightarrow RCHO + HX$$

$$RR'CHOX \longrightarrow RR'C{=}O + HX$$

$$RR'R''COX \xrightarrow{h\nu} RR'C{=}O + R''X$$

Оксокислоты HOXO и галогениты XO_2^- [98,115,119,120]

Хлористая кислота — наименее устойчивая среди оксокислот хлора, она не существует в индивидуальном состоянии и известна только в разбавленных водных растворах. HOBrO и HOIO еще менее устойчивы и, если они вообще существуют, то ненадолго появляются в ходе реакций в водных растворах. Некоторые соли-хлориты выделены, а $NaClO_2$ достаточно устойчив, чтобы его можно было производить как химикат в количестве тысяч тонн в год. О бромитах очень мало надежной информации и еще меньше известно о иодитах, которые фактически не обнаружены.

$HClO_2$ образуется (наряду с $HClO_3$) при разложении водных растворов ClO_2 (с. 193), однако лучший способ получения в лаборатории — обработка водной суспензии $Ba(ClO_2)_2$ разбавленной серной кислотой:

$$Ba(OH)_2(aq) + H_2O_2 + ClO_2 \longrightarrow Ba(ClO_2)_2 + 2H_2O + O_2$$

$$Ba(ClO_2)_2(\text{суспензия}) + H_2SO_4(\text{разбавл.}) \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 2HClO_2$$

Спектроскопически обнаружено образование недиссоциированной кислоты, но растворы невозможно сконцентрировать без разложения. $HClO_2$ —

Дополнение 17.4. Некоторые области применения низших оксокислот галогенов и их солей-гипогалогенитов

Кроме областей применения, указанных на с. 203, низшие оксокислоты галогенов — распространенные галогенирующие реагенты как для ароматических, так и для алифатических соединений. HOBr и HOI обычно получают *in situ*. Легкость галогенирования ароматических соединений возрастает в ряду $ClO^- < BrO^- < IO^-$, и этому процессу благоприятствует присутствие солей свинца или серебра. Другая хорошо известная реакция гипогалогенитов — расщепление метилкетонов с образованием карбоксилат-ионов и соединений состава CHX_3:

$$RCOCH_3 + 3OX^- \longrightarrow RCO_2^- + 2OH^- + CHX_3$$

Эта реакция — основа иодоформного теста на наличие группы CH_3CO. Кроме того, важное значение имеет применение HOCl и гипохлоритов в промышленном производстве гидразина (т. 1, с. 400), хлоргидринов и α-гликолей:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl \xrightarrow{>C{=}C<} >C(Cl){-}C(OH)< \xrightarrow[-HCl]{+H_2O} >C(OH){-}C(OH)<$$

Хлоргидрин α-Гликоль

Наибольшее количество гипохлоритов используется для отбеливания и стерилизации. Жидкий отбеливатель — это щелочной раствор NaOCl (pH > 11). Бытовые отбеливатели содержат до 5% активного хлора*, в то время как в прачечных используют средства, содержащие около 12% активного хлора. Хлорированный тринатрийфосфат — широко применяемый кристаллический продукт приблизительного состава $(Na_3PO_4 \cdot 11\,H_2O)_4 \cdot NaOCl$ — содержит 3,5–4,5% активного хлора и используется в моющих средствах для автоматических посудомоечных машин, чистящих порошках, кислотных средствах очистки металла для оборудования молокозаводов. Отбеливание древесной и бумажной массы достигается с помощью отбеливающей жидкости — раствора $Ca(OCl)_2$ и $CaCl_2$, дающего ~85 г $\cdot$ л$^{-1}$ активного хлора. Порошкообразный гипохлорит кальция $Ca(OCl)_2 \cdot 2H_2O$ (70% активного хлора) используется для санитарной обработки в плавательных бассейнах, в то время как «отбеливающий порошок» (хлорная известь) состава $Ca(OCl)_2 \cdot CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (получаемый действием газообразного хлора на гашеную известь) содержит 35% активного хлора и применяется для общего отбеливания и санитарной обработки.

$$3Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \longrightarrow Ca(OCl)_2 \cdot CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$$

Когда противопоказано применение солей кальция (очистка жесткой воды, некоторые нужды молочной промышленности), используют специальный химический продукт LiOCl (40% активного хлора). Некоторые выводы о масштабах этих областей применения можно сделать на основании данных об объеме производства таких соединений в США [98].

LiOCl ~2500 т в год.

NaOCl ~ 250 000 т в год (в расчете на сухое вещество) используется главным образом как бытовой жидкий отбеливатель, при стирке, дезинфекции плавательных бассейнов, на станциях водоподготовки и для обработки сточных вод, в промышленном производстве N_2H_4 и органических химикатов.

$NaOCl \cdot (Na_3PO_4 \cdot 11H_2O)_4$ впервые поступил в продажу в 1930 г., и его потребление возросло до 81 000 т в 1973 г. и резко сократилось после 1980 г. (37 000 т в 1988 г.).

$Ca(OCl)_2$ ~85 000 т в год (США) плюс продукция других стран (например, СССР, Япония, Южная Африка и Канада).

В индустриальных развитых странах использование «хлорной извести» как отбеливателя в настоящее время значительно уменьшилось, но это вещество все еще производится в большом количестве в менее развитых странах. В США ее производство достигло пика в 1923 г. (133 000 т), но потом сократилось до 23 600 т к 1955 г.; более поздних данных о производстве нет, однако ~1160 т в год импортировалось в течение 1980-х гг.

* Содержание активного хлора определяется как масса Cl_2, высвобождающее такое же количество I_2 из HI, как и данная масса соединения; его часто выражают в процентах. Например, из двух (возможно, гипотетических) стехиометрических уравнений $Cl_2 + 2HI \rightarrow I_2 + 2HCl$ и $LiOCl + 2HI \rightarrow I_2 + LiCl + H_2O$ видно, что 1 моль I_2 высвобождается с помощью 70,92 г Cl_2 или 58,4 г LiOCl. Отсюда содержание активного хлора в чистом LiOCl составляет $(70{,}92/58{,}4) \cdot 100 = 121\%$. Продукт, поступающий в продажу, обычно разбавлен сульфатами до примерно одной третьей от этого значения (см. ниже).

кислота средней силы: K_a (25 °C) = $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ (ср. с H_2SeO_4 $K_a = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$; $H_4P_2O_7$ $K_a = 2{,}6 \cdot 10^{-2}$).

Разложение хлористой кислоты существенно зависит от ее концентрации, pH и присутствия каталитически активных ионов — таких как Cl^-, который сам образуется при разложении. Главный путь разложения (особенно в присутствии хлорид-ионов) — тот, в котором образуется ClO_2:

$$5HClO_2 \longrightarrow 4ClO_2 + Cl^- + H^+ + 2H_2O; \quad \Delta G^\circ\ -144\ кДж \cdot моль^{-1}$$

Конкурирующие процессы ведут к образованию ClO_3^- или выделению O_2:

$$3HClO_2 \longrightarrow 2ClO_3^- + Cl^- + 3H^+; \quad \Delta G^\circ\ -139\ кДж \cdot моль^{-1}$$

$$HClO_2 \longrightarrow ClO^- + O_2 + H^+; \quad \Delta G^\circ\ -123\ кДж \cdot моль^{-1}$$

Хлориты металлов обычно получают восстановлением ClO_2 в водном растворе в присутствии гидроксида или карбоната металла. Что касается получения $Ba(ClO_2)_2$ (см. выше), восстановителем обычно служит пероксид водорода (эта добавка не загрязняет образующийся конечный раствор хлорита:

$$2ClO_2 + O_2^{2-} \longrightarrow 2ClO_2^- + O_2$$

Как и следовало ожидать, ион ClO_2^- нелинейный; рентгенографические исследования NH_4ClO_2 (при -35 °C) и $AgClO_2$ дали значение межатомного расстояния Cl–O 0,156 нм и угол O–Cl–O 111°. Хлориты щелочных и щелочноземельных металлов бесцветные или светло-желтые. Хлориты тяжелых металлов склонны взрываться или детонировать при нагревании или ударе (это производные Ag^I, Hg^I, Tl^I, Pb^{II}, а также Cu^{II} и NH_4^+). Хлорит натрия — единственный достаточно устойчивый и дешевый, чтобы стало возможным его товарное производство (см. ниже).

Безводный $NaClO_2$ кристаллизуется из водных растворов выше 37,4 °C, а ниже этой температуры получается тригидрат. В продажу поступает продукт с содержанием $NaClO_2$ около 80%. Безводная соль образует бесцветные расплывающиеся на воздухе кристаллы, которые разлагаются при нагревании до 175–200 °C; при этом преимущественно идет реакция диспропорционирования до ClO_3^- и Cl^-, но высвобождается также около 5% молекулярного кислорода, который получается из ClO_2^-.

Нейтральные и щелочные водные растворы $NaClO_2$ при комнатной температуре устойчивы, несмотря на их термодинамическую нестабильность по отношению к диспропорционированию, которая следует из значений окислительно-восстановительных потенциалов (см. с. 199). В этом сказывается влияние кинетического фактора, т.е. энергии активации. Когда растворы нагревают до температуры, близкой к температуре кипения, идет медленное диспропорционирование:

$$3ClO_2^- \longrightarrow 2ClO_3^- + Cl^-$$

Фотохимическое разложение протекает быстро, а получаемые продукты зависят от pH раствора:

$$\text{при pH 8,4}\quad 6ClO_2^- \xrightarrow{h\nu} 2ClO_3^- + 4Cl^- + 3O_2$$

$$\text{при pH 4,0}\quad 10ClO_2^- \xrightarrow{h\nu} 2ClO_3^- + 6Cl^- + 2ClO_4^- + 3O_2$$

Стехиометрия в кислой среде указывает на то, что помимо обычного диспропорционирования на ClO_3^- и Cl^- идет также реакция:

$$2ClO_2^- \longrightarrow Cl^- + ClO_4^-$$

Механизмы этих различных реакций были предметом многих исследований [98, 115, 119].

Главное применение $NaClO_2$ — это отбеливание и обработка текстиля и получение относительно небольших количеств ClO_2. Его также используют как окислитель при извлечении оксидов азота, загрязняющих отходящие газы в промышленности. Специфические окислительные свойства $NaClO_2$ по отношению к распространенным дурнопахнущим и ядовитым веществам, таким как ненасыщенные альдегиды, меркаптаны, тиоэфиры, H_2S и HCN, обусловили его применение для промывания в скрубберах отходящих газов — вредных загрязнителей атмосферы. Сведения о производстве $NaClO_2$ довольно скудны, однако известно, что главные заводы-производители располагаются в Европе, где в 1990 г. получено 11 000 т этого продукта, и в США, где, как ожидалось, объем производства в 1995 г. превысит 10 000 т. Другие важные производители $NaClO_2$ находятся в Японии (около 5000 т в год) и Канаде (2700 т в год).

Кристаллический бромит бария $Ba(BrO_2)_2 \cdot H_2O$ впервые выделен в 1959 г.; его можно получить обработкой гипобромита бромом при pH 11,2 и 0 °C с последующим медленным выпариванием раствора. Таким же способом был получен $Sr(BrO_2)_2 \cdot 2H_2O$.

Кислородные кислоты галогенов $HOXO_2$ и галогенаты XO_3^- [121, 122]

Диспропорционирование X_2 в горячем щелочном растворе долгое время использовалось для синтеза хлоратов и броматов (см. вольт-эквивалентные диаграммы, с. 200):

$$3X_2 + 6OH^- \longrightarrow XO_3^- + 5X^- + 3H_2O$$

Например, Ю. фон Либих разработал технологию получения $KClO_3$ путем пропускания Cl_2 в теплую суспензию $Ca(OH)_2$ с последующим добавлением KCl для кристаллизации малорастворимого хлората калия при охлаждении:

$$6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 \longrightarrow Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O$$

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl \longrightarrow 2KClO_3 + CaCl_2$$

Однако в этом случае окисляется только одна шестая часть всего растворенного галогена, и для многотоннажных производственных процессов предпочтительны другие способы. Так, наиболее важный галогенат $NaClO_3$ получают в огромных масштабах[1] электролизом рассола в ячейке без диафрагмы, где происходит интенсивное перемешивание.

При этих условиях Cl_2, получаемый анодным окислением Cl^-, реагирует с катодным OH^- и дает гипохлорит, который затем либо диспропорционирует, либо сам подвергается дальнейшему анодному окислению до ClO_3^-:

анод: $Cl^- \longrightarrow {}^1/_2Cl_2 + e^-$

катод: $H_2O + e^- \longrightarrow {}^1/_2H_2 + OH^-$

смешение: $Cl_2 + 2OH^- \longrightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$

дальнейшее диспропорционирование:

$$3ClO^- \longrightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$$

дальнейшее анодное окисление:

$$ClO^- + 2H_2O \longrightarrow ClO_3^- + 2H_2$$

В современных электролизных ячейках имеется большое количество анодов (TiO_2, облицованный благородным металлом) и катодов (мягкая сталь), расположенных на расстоянии 3 мм и пропускающих ток плотностью 2700 $А \cdot м^{-2}$ через рассол (80–100 г/л) при 60–80 °С. При этих условиях выход достигает 93% и 1 т $NaClO_3$ может быть получена из 565 кг NaCl с помощью 4535 кВт электроэнергии. Выходящий газообразный водород тоже собирают.

Броматы и иодаты получают в значительно меньших масштабах, обычно химическим окислением. Например, Br^- окисляется до BrO_3^- раствором гипохлорита (удобно пропускать хлор в щелочной раствор Br^-). Иодаты можно получить прямым окислением иодидов щелочных металлов кислородом при повышенном давлении и 600 °С или окислением иода хлоратами:

$$I_2 + NaClO_3 \longrightarrow 2NaIO_3 + Cl_2$$

Соли других металлов получают обменными реакциями, а водные растворы соответствующих кислот можно получить действием серной кислоты на соли бария при контролируемых условиях:

$$Ba(XO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HXO_3 + BaSO_4$$

Хлорноватая кислота $HClO_3$ вполне устойчива в холодной воде примерно до 30%-ной концентрации, но при нагревании такие растворы выделяет Cl_2 и ClO_2. Выпариванием при пониженном давлении можно повысить концентрацию примерно до 40% ($\sim HClO_3 \cdot 7H_2O$), но после этого начинается разложение до $HClO_4$ с образованием Cl_2, O_2 и ClO_2:

$$8HClO_3 \longrightarrow 4HClO_4 + 2H_2O + 2Cl_2 + 3O_2$$

$$3HClO_3 \longrightarrow HClO_4 + H_2O + 2ClO_2$$

Аналогичным образом, водный раствор $HBrO_3$ можно сконцентрировать при пониженном давле-

[1] Мировое производство $NaClO_3$ (1989–1991 гг.) превышает 2 млрд т. Только Канада производит около 872 000 т в год, США — 630 000 т в год и Европа — 421 000 т в год. Потребление этого вещества в США превышает уровень производства примерно на 50%, и недостающее количество приходится ввозить. Интересно, что в Европе главными потребителями являются Финляндия (156 800 т в год) и Швеция (109 700 т в год). Подавляющее количество $NaClO_3$ (95% в США) расходуется на получение ClO_2 — главным образом для отбеливания бумажной массы (с. 192). Другие области применения включают получение перхлоратов и других хлоратов (3%), производство урана (1%, но резко падает) и сельскохозяйственные нужды (0,7%) (получение гербицидов, дефолиантов для хлопчатника и средств для сушки соевых бобов). Использованию $NaClO_3$ в пиротехнических составах мешает его гигроскопичность. $KClO_3$ лишен этого недостатка и служит непревзойденным окислителем для фейерверков и осветительных ракет; цветной огонь получается при добавлении в смеси солей стронция (красный), бария (зеленый), меди (синий), и т.д. Кроме того, $KClO_3$ — важнейший компонент смеси для спичечных головок ($KClO_3$, S, Sb_2S_3, стеклянный порошок и декстриновая паста).

нии ~до 50%-ной концентрации (~$HBrO_3 \cdot 7H_2O$), прежде чем начнется разложение:

$$4HBrO_3 \longrightarrow 2H_2O + 2Br_2 + 5O_2$$

И хлорноватая, и бромноватая кислоты в водном растворе проявляют свойства сильных кислот ($pK_a \leq 0$), в то время как иодноватая кислота несколько слабее ($pK_a = 0,804$, т.е. $K_a = 0,157$).

Иодноватую кислоту удобнее получать окислением водной суспензии I_2 либо электролитически, либо дымящей азотной кислотой. Кристаллизация из кислого раствора дает бесцветные ромбические кристаллы α-HIO_3, которые построены из пирамидальных молекул $HOIO_2$, объединенных водородными связями (межатомные расстояния: I–O 0,181 нм, I–OH 0,189 нм, угол O–I–O 101,4°, угол O–I–(OH) 97°). При нагревании до ~100 °C иодноватая кислота частично дегидратируется до HI_3O_8 (с. 197); это соединение можно представить как $HOIO_2 \cdot I_2O_5$, в его структуре также присутствуют водородные связи, а фрагмент HIO_3 по геометрическим параметрам почти полностью идентичен молекулам в α-HIO_3. Дальнейшее нагревание до 200 °C приводит к полной дегидратации до I_2O_5. В концентрированных водных растворах HIO_3 иодат-ионы, образующиеся в результате депротонирования, реагируют с недиссоциированными молекулами кислоты согласно уравнению равновесия

$$IO_3^- + HIO_3 \rightleftharpoons [H(IO_3)_2]^-; \quad K \approx 4$$

Соответственно, кристаллизация иодатов из растворов, содержащих избыток HIO_3, иногда приводит к образованию гидродииодатов $M^IH(IO_3)_2$ или даже дигидротрииодатов $M^IH_2(IO_3)_3$.

Хлораты и броматы, как и следовало ожидать, содержат пирамидальные ионы XO_3^- с углами, близкими к углам в тетраэдре (106–107°). В иодатах валентные углы значительно меньше (97–105°), три коротких межатомных расстояния I–O (0,177–0,190 нм) и три более длинных (0,251–0,300 нм) ведут к образованию искаженной структуры типа перовскита (с. 301) с псевдо-шестерной координацией иода и пьезоэлектрическими свойствами (т. 1, с. 63). В $Sr(IO_3)_2 \cdot H_2O$ координационное число иода увеличивается до 7, а в $Ce(IO_3)_4$ и $Zr(IO_3)_4$ — до 8.

Пути термического разложения галогенатов и их окислительно-восстановительные свойства сложны и отражают влияние как термодинамических, так и кинетических факторов. С одной стороны, термодинамически благоприятные реакции могут быть медленными; с другой стороны, следы катализатора могут резко изменить ход реакции. Обычно для данного катиона термическая устойчивость уменьшается в ряду иодат > хлорат > бромат, однако и ход реакции, и легкость разложения можно существенно изменить. Например, хлораты щелочных металлов при плавлении разлагаются, диспропорционируя:

$$4ClO_3^- \longrightarrow Cl^- + 3ClO_4^-$$

Так, $LiClO_3$ плавится при 125 °C, разлагается — при 270 °C; $NaClO_3$ плавится при 248 °C, разлагается — при 265 °C; $KClO_3$ плавится при 368 °C, разлагается при 400 °C [1].

Однако в присутствии катализаторов (соединений переходных металлов), таких как MnO_2, разложение $KClO_3$ до KCl и кислорода начинается примерно при 70 °C и энергично протекает при 100 °C:

$$2ClO_3^- \longrightarrow 2Cl^- + 3O_2$$

Фактически это классический лабораторный метод получения кислорода в небольших количествах (т. 1, с. 563). В случае броматов и иодатов диспропорционирование до галогенида и пергалогената термодинамически неблагоприятно, и разложение идет либо с образованием галогенида и выделением кислорода (как при каталитическом разложении ClO_3^-), либо с образованием оксида:

$$4XO_3^- \longrightarrow 2O^{2-} + 2X_2 + 5O_2$$

Для всех трех галогенатов (в отсутствие диспропорционирования) преимущественный способ разложения зависит как от термодинамических, так и от кинетических факторов. Образование оксида становится предпочтительным в присутствии сильно поляризующего катиона (например, для галогенатов магния, переходных металлов и лантанидов), в то время как образование галогенидов наблюдается в случае галогенатов щелочных и щелочноземельных металлов и серебра.

Окислительная способность галогенат-ионов в водном растворе, оцениваемая по их стандартным потенциалам восстановления (с. 199), уменьшается в ряду бромат > хлорат > иодат, но скорости реакций уменьшаются в последовательности иодат >

[1] Отметим, однако, что термическое разложение NH_4ClO_3 начинается при 50 °C и при дальнейшем нагревании соединение взрывается; столь низкая температура разложения может быть результатом первоначальной передачи протона с образованием неустойчивой кислоты: [$NH_4ClO_3 \rightarrow NH_3 + HClO_3$]. Аналогичным образом термически неустойчивы NH_4BrO_3 (разлагается при –5 °C) и NH_4IO_3 (разлагается при ~100 °C).

бромат > хлорат. Кроме того, и термодинамическая окислительная способность, и скорость реакции в заметной степени зависят от концентрации водородных ионов в растворе: в кислой среде они выше, чем в щелочной (с. 200).

Ряд важных реакций, иллюстрирующих ожидаемое разнообразие в химическом поведении, — это реакции сопропорционирования галогенатов и галогенидов. Бромиды количественно окисляются до брома, а иодиды — до иода, последняя реакция имеет большое значение в объемном анализе:

$$XO_3^- + 5X^- + 6H^+ \longrightarrow 3X_2 + 3H_2O \quad (X = Cl, Br, I)$$

Возможны многочисленные варианты таких реакций, например:

$$Cl_3^- + 6Br^- \text{ (или } I^-) + 6H^+ \longrightarrow Cl^- + 3Br_2 \text{ (или } I_2) + 3H_2O$$

$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \longrightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$$

$$IO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \longrightarrow 2Br_2 + IBr + 3H_2O$$

$$2ClO_3^- + 2Cl^- + 4H^+ \longrightarrow Cl_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$$

(с. 192)

$$2BrO_3^- + 2Cl^- + 12H^+ \longrightarrow Br_2 + Cl_2 + 6H_2O$$

$$IO_3^- + 3Cl^- + 6H^+ \longrightarrow ICl + Cl_2 + 3H_2O$$

Более высокая термодинамическая устойчивость иодатов позволяет вытеснять иодом Cl_2 и Br_2 из их галогенатов:

$$I_2 + 2XO_3^- \longrightarrow X_2 + 2IO_3^- \quad (X = Cl, Br)$$

С броматом при pH 1,5–2,5 реакция протекает в четыре стадии:

1) индукционный период, когда образуется катализатор (вероятно, HOBr)
2) $I_2 + BrO_3^- \longrightarrow IBr + IO_3^-$
3) $3IBr + 2BrO_3^- + 3H_2O \longrightarrow 5Br^- + 3IO_3^- + 6H^+$
4) $5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$

Зависимость скорости реакции от pH и от относительных и абсолютных концентраций реагирующих частиц, а также возможность автокатализа и индукционного периода ведет к такому необычному кинетическому эффекту, как «химические часы» Г. Ландольта (1885 г.): подкисленный раствор Na_2SO_3 реагирует с избытком иодноватой кислоты в присутствии крахмального индикатора, причем индукционный период до появления темно-синей окраски крахмала в присутствии иода может быть увеличен от нескольких секунд до минут путем последовательного разбавления растворов перед смешиванием. С избытком сульфита натрия свободный иод может появиться и вновь исчезнуть, как бы совершая одно колебание, в соответствии с последовательностью реакции:

$$IO_3^- + 3SO_3^{2-} \longrightarrow I^- + 3SO_4^{2-}$$

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

$$3I_2 + 3SO_3^{2-} + 3H_2O \longrightarrow 6I^- + 6H^+ + 3SO_4^{2-}$$

Настоящая периодическая реакция была открыта У. Бреем в 1921 г., это восстановление иодноватой кислоты до I_2 с помощью H_2O_2, после чего следует повторное окисление I_2 до HIO_3:

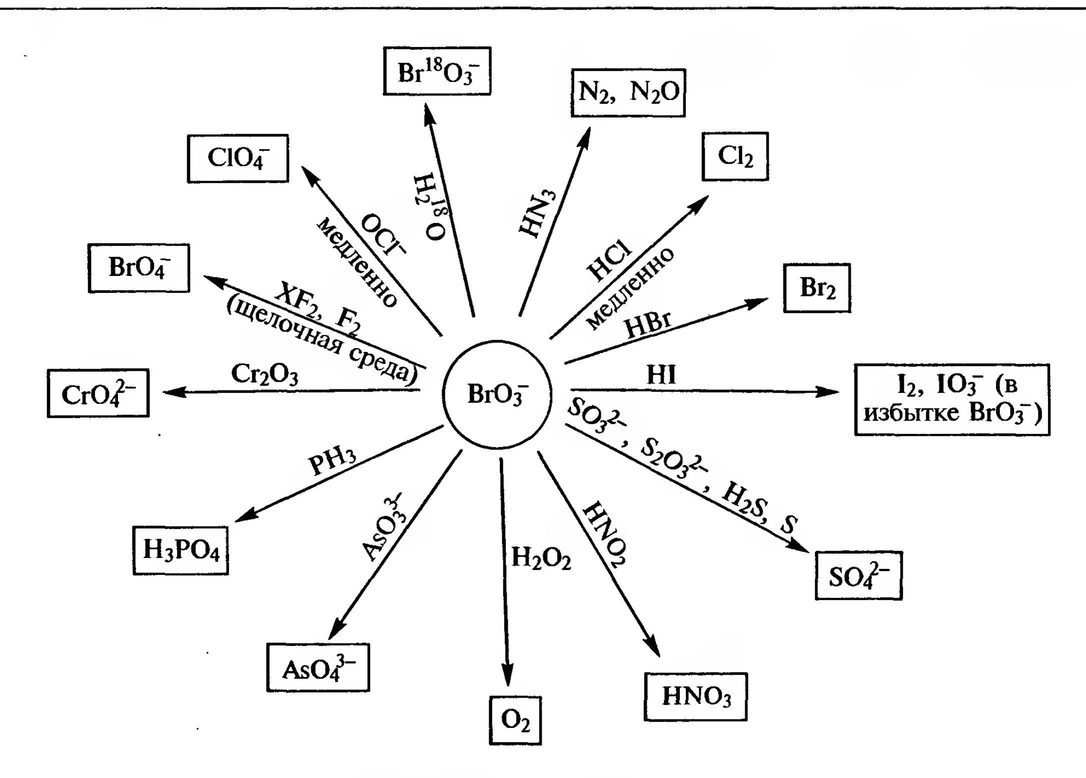
$$2HIO_3 + 5H_2O_2 \longrightarrow 5O_2 + I_2 + 6H_2O$$

$$I_2 + 5H_2O_2 \longrightarrow 2HIO_3 + 4H_2O$$

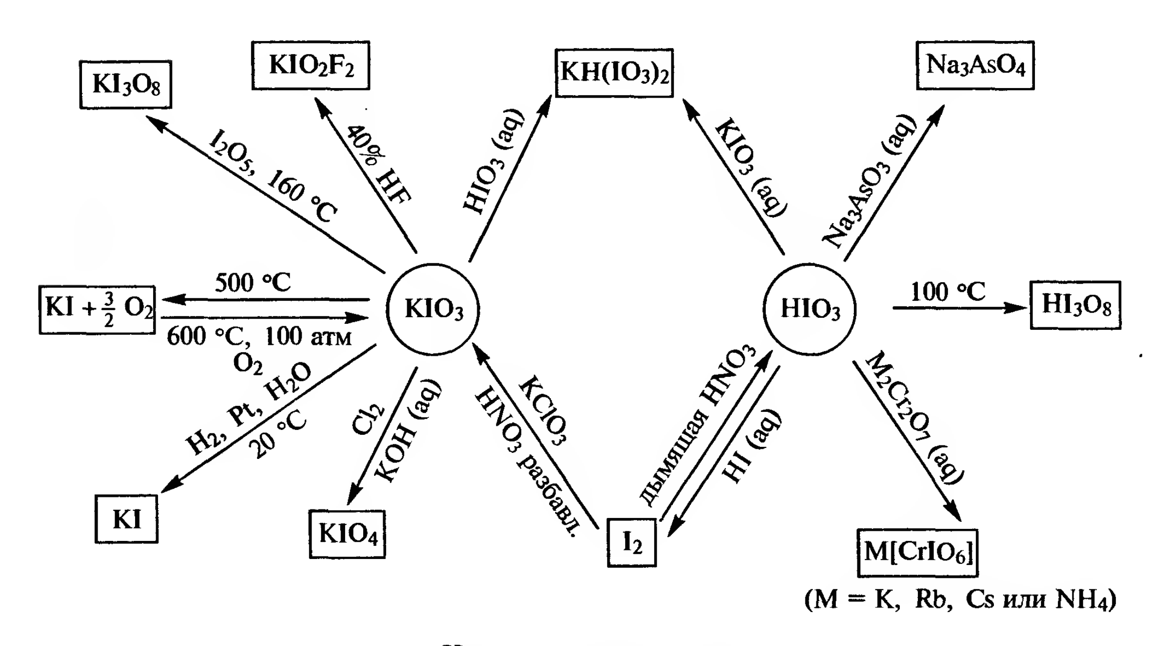
В целом это реакция диспропорционирования H_2O_2 до H_2O и $^1/_2O_2$, а крахмальный индикатор то становится темно-синим, то обесцвечивается, в соответствии с колебаниями концентрации иода.

Еще интереснее класс колебательных реакций Белоусова–Жаботинского; некоторые из них продолжаются в течение нескольких часов. Первую такую реакцию наблюдал Б.П. Белоусов в 1959 г.; он отметил, что в перемешиваемых сернокислотных растворах, первоначально содержащих $KBrO_3$, сульфат церия(IV) и малоновую кислоту $CH_2(COOH)_2$, концентрация ионов Br^- и Ce^{4+} претерпевает очень значительные колебания (например, десятикратное изменение за некоторый постоянный промежуток, который может меняться от нескольких секунд до нескольких минут в зависимости от концентраций и температуры). В 1964 г. А.М. Жаботинский распространил эти исследования на реакции окисления броматом других органических реагентов, содержащих активную метиленовую группу; катализаторами служили Ce^{IV}/Ce^{III} либо Mn^{III}/Mn^{II}. Неудивительно, что эти реакции вызвали большой интерес, однако подробное обсуждение их механизма выходит за рамки данной главы [123–125].

Различные реакции броматов и иодатов приведены на схемах на с. 209 [121].



Некоторые реакции броматов в водном растворе



Некоторые реакции иодатов

Окисление галогенатов до пергалогенатов рассматривается в следующем разделе.

Высшие оксокислоты галогенов и пергалогенаты

Из-за различия в структуре, химических свойствах и применении хлорную кислоту и перхлораты лучше рассматривать отдельно от различных иодных кислот и их солей; удивительная история перброматов также требует отдельного изложения.

Хлорная кислота и перхлораты [126–128]

Наиболее устойчивы соединения хлора, в которых он имеет либо низшую степень окисления (–I), либо высшую (VII); соответственно перхлораты —

наиболее устойчивые кислородные соединения хлора (см. диаграмму вольт-эквивалентов, с. 200), большинство из них исключительно устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворах при комнатной температуре. При нагревании они разлагаются с выделением O_2 (например, $KClO_4$ — выше 400 °С). В водных растворах хлорная кислота и перхлораты не проявляют заметных окислительных свойств при комнатной температуре, но при нагревании они становятся энергичными и даже опасными окислителями. При работе с этими веществами необходимы самые серьезные меры предосторожности, особенно тщательно надо следить, чтобы не было контакта с легко окисляемыми органическими (и неорганическими) материалами, поскольку это может вызвать реакцию взрывного характера.

В промышленном масштабе перхлораты сейчас получают только электролитическим окислением $NaClO_3$ (см. дополнение 17.5). Другие методы имеют историческое значение, однако в настоящее время применяются редко даже для лабораторных синтезов.

Хлорную кислоту лучше всего получать обработкой безводного $NaClO_4$ или $Ba(ClO_4)_2$ концентрированной HCl, отделяя осадок хлорида фильтрованием и концентрируя фильтрат дистилляцией. Азеотропная смесь (с. 164) кипит при 203 °С и содержит 71,6% $HClO_4$ (т.е. $HClO_4 \cdot 2H_2O$). Безводная кислота получается перегонкой азеотропной смеси при пониженном давлении (меньше 1 мм рт. ст., или 0,13 кПа) в цельностеклянной аппаратуре в присутствии дымящей серной кислоты. В продажу хлорная кислота обычно поступает в виде 60–62%-ого (~3,5H_2O) или 70–72%-ого (~2H_2O) водного раствора; более концентрированные растворы гигроскопичны и неустойчивы — происходит отщепление Cl_2O_7 или энергичное разложение под действием случайных загрязнений.

Чистая $HClO_4$ — бесцветная подвижная, чувствительная к удару жидкость с плотностью 1,761 г · см$^{-3}$ (25 °С). Известно по крайней мере шесть ее гидратов (табл. 17.23). Строение $HClO_4$ (по данным газовой электронографии) показано на рис. 17.20. Такая же молекулярная структура сохраняется в жидкой фазе, где присутствуют водородные

Дополнение 17.5. Получение и применение перхлоратов

$NaClO_4$ получают электролитическим окислением $NaClO_3$ в водном растворе с анодами из Pt или PbO_2 и стальным катодом, который также служит контейнером. Все другие перхлораты, включая хлорную кислоту $HClO_4$, получают из $NaClO_4$, непосредственно или косвенными методами. Обычно $NaClO_3$ (600 г/л, pH 6,5) окисляется в электролизере при 30–50 °С с 90%-ной эффективностью при 5000 А, 6,0 В и анодной плотности тока 3100 А · м$^{-2}$; расстояние между электродами ~5 мм. Процесс может быть периодическим или непрерывным, а энергозатраты составляют ~2,5 кВт · ч · кг$^{-1}$. Установлено, что небольшая концентрация $Na_2Cr_2O_7$ (1–5 г/л) исключительно полезна для подавления катодного восстановления ClO_4^-.

Мировое производство перхлоратов было меньше 1800 т в год вплоть до 1940 г., когда в военное время для ракет и управляемых снарядов потребовалось увеличить его объем в десять раз. Пик годового мирового производства был достигнут в 1963 г. (~40 000 т), теперь производство остается выше 30 000 т в год. Более половины этого количества идет на получение NH_4ClO_4, который используется как ракетное топливо

$$NaClO_4 + NH_4Cl \longrightarrow NH_4ClO_4 + NaCl$$

Производство в США понесло серьезный ущерб из-за серии взрывов в мае 1988 г., которые привели к гибели двух и ранению нескольких сотен человек [129]. Сверхчистый NH_4ClO_4 для физических измерений и научных целей может быть получен прямой нейтрализацией NH_3 и $HClO_4$ в водном растворе. Одна из наиболее актуальных областей применения NH_4ClO_4 — космическая программа США, в том числе эксплуатация космических кораблей многоразового использования «Шаттл»: две ракеты-носителя используют твердое ракетное топливо, содержащее 70% (по массе) NH_4ClO_4; это окислитель для «топлива» (порошкообразного алюминия), которое включает большую часть остальной массы. Каждый запуск «Шаттла» требует расхода 770 т NH_4ClO_4.

Годовое потребление 70%-ной $HClO_4$ составляет 450 т, главным образом она идет на получение других перхлоратов. Большая часть производимого $NaClO_4$ расходуется на получение NH_4ClO_4 и $HClO_4$, но около 725 т в год используется для изготовления взрывчатых веществ, особенно суспензионного типа.

Два других перхлората, которые получают в промышленном масштабе, — это $Mg(ClO_4)_2$ и $KClO_4$. Первый используется в качестве электролита в «сухих батареях» (аккумуляторах), в то время как $KClO_4$ — один из главных компонентов пиротехнических смесей для фейерверков, осветительных ракет и т.п. Так, белые вспышки и гремящие шутихи на фейерверках получаются с помощью смесей, содержащих $KClO_4$, серу и алюминий, в то время как вспыхивающий порошок для рок-концертов и театральных представлений — это смесь $KClO_4$ и Mg. Ярко-голубые вспышки, получение которых представляет для пиротехников наибольшие трудности, лучше всего получаются при низкотемпературном (< 1200°С) излучении CuCl в пламени в области спектра 420–460 нм; из-за неустойчивости хлората и перхлората меди этот цвет получают, применяя смесь, содержащую 38% $KClO_4$, 29% NH_4ClO_4 и 14% $CuCO_3$, смешанных с красной камедью (14%) и декстрином (5%).

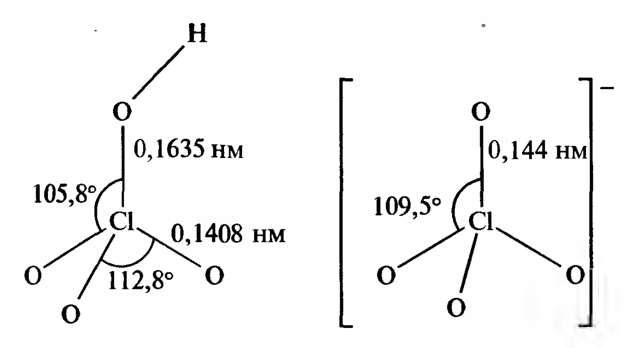


Рис. 17.20. Строение молекулы $HClO_4$ и аниона ClO_4^- в газовой фазе

связи, а также в кристаллах; рентгеноструктурным анализом при –160 °С определены межатомные расстояния: для трех связей Cl–O, 0,142 нм и для одной — 0,161 нм [99]; это очень близко к параметрам исключительно устойчивой «изоэлектронной» молекулы ClO_3F (0,1404 и 0,1619 нм, с. 221).

Низкая электропроводность и другие физические свойства безводной $HClO_4$ объясняются слабой диссоциацией, отвечающей суммарному уравнению

$$3HClO_4 \rightleftharpoons Cl_2O_7 + H_3O^+ + ClO_4^-;$$

$$K\ (25\ °C) = 0{,}68 \cdot 10^{-6}$$

(ср. с H_2SO_4, с. 62; H_3PO_4, т. 1, с. 483 и т.п.). Моногидрат образует кристаллическую решетку $[H_3O]^+[ClO_4]^-$ с водородными связями, которая подвергается фазовому переходу с ротационным разупорядочением при –30 °С; он плавится при 49,9 °С, образуя вязкую, высокоионизированную жидкость. Другие гидраты тоже содержат катионы оксония $[(H_2O)_nH]^+$ (подробное описание см. т. 1, с. 586). Следует отметить, что гидратация не увеличивает координационное число атома Cl, в этом отношении хлорная кислота существенно отличается от иодной кислоты (с. 215). Это похоже на различие свойств серной и теллуровой кислот в предыдущей группе периодической системы (с. 130).

Безводная $HClO_4$ — исключительно сильный окислитель. Она реагирует со взрывом с большинством органических веществ, воспламеняет HI и $SOCl_2$ и быстро окисляет Ag и Au. Термическое разложение ее в газовой фазе дает смесь HCl, Cl_2, Cl_2O, ClO_2 и O_2, состав которой зависит от условий. Выше 310 °С разложение представляет собой гомогенную реакцию первого порядка, причем стадия, определяющая скорость процесса, — это гомолитическое расщепление связи Cl–OH:

$$HOClO_3 \longrightarrow HO\cdot + ClO_3\cdot$$

Гидроксил-радикал быстро отрывает атом водорода от второй молекулы $HClO_4$, образуя H_2O и $ClO_4\cdot$, и затем два радикала $ClO_3\cdot$ и $ClO_4\cdot$ превращаются в простые вещества через стадию образования промежуточных оксидов. Выше 450 °С получающийся Cl_2 реагирует с H_2O с образованием 2HCl и $^1/_2O_2$, в то время как в низкотемпературном диапазоне (150–310 °С) рекция разложения гетерогенная и второго порядка по $HClO_4$.

Водные растворы хлорной кислоты — очень слабые окислители при комнатной температуре, вероятно, из-за кинетического барьера активации, хотя некоторые сильные восстановители, например Sn^{II}, Ti^{III}, V^{II}, V^{III} и дитионит-ион, медленно реагируют с нею. Другие восстановители (H_2S, SO_2, HNO_2, HI и, как это ни удивительно, Cr^{II} и Eu^{II}) в реакцию с $HClO_4$ в растворе не вступают. Электроположительные металлы химически растворяются в $HClO_4$ с выделением H_2, оксиды менее основных металлов также дают перхлораты, например, с 72%-ной кислотой:

$$Mg + 2HClO_4 \xrightarrow{20\ °C} [Mg(H_2O)_6](ClO_4)_2 + H_2$$

$$Ag_2O + 2HClO_4 \longrightarrow 2AgClO_4 + H_2O$$

В этих условиях NO и NO_2 реагируют, образуя $NO^+ClO_4^-$, а F_2 дает $FOClO_3$ (т. 1, с. 594). P_2O_5 дегидратирует кислоту до Cl_2O_7 (с. 195).

Перхлораты известны для большинства металлов периодической системы [128]. Перхлораты щелочных металлов термически устойчивы до температуры на несколько сотен градусов выше ком-

Таблица 17.23. Хлорная кислота и ее гидраты

Значение *n* в $HClO_4 \cdot nH_2O$	Строение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	$\Delta H°_{обр}$, кДж·моль$^{-1}$
0	$HOClO_3$	−112	110 (экстрапол.)	−40,6(ж)
0,25	$(HClO_4)_4 \cdot H_2O$	−73,1 (с разложением)	—	—
1	$[H_3O]^+[ClO_4]^-$	49,9	разлагается	−382,2(кр)
2	$[H_5O_2]^+[ClO_4]^-$	−20,7	203	−688(ж)
2,5	—	−33,1	—	—
3	$[H_7O_3]^+[ClO_4]^-$	−40,2	—	—
3,5	—	−45,9	—	—

натной, но NH_4ClO_4 при нагревании до 200 °С быстро сгорает с образованием желтого пламени:

$$2NH_4ClO_4 \longrightarrow N_2 + Cl_2 + 2O_2 + 4H_2O$$

Растворимость NH_4ClO_4 в воде равна 20,2 г на 100 г раствора при 25 °С, а в жидком аммиаке — 135 г на 100 г растворителя при той же температуре. Растворимость перхлоратов в воде уменьшается в ряду Na > Li > NH_4 > K > Rb > Cs (например, для $KClO_4$ 1,99 г на 100 г H_2O при 20 °С); низкая растворимость трех последних перхлоратов этого ряда используется для целей разделения и даже в весовом анализе. Многие из этих перхлоратов и перхлоратов M^{II} могут быть также получены в виде гидратов. $AgClO_4$ имеет удивительно высокую растворимость — 557 г на 100 г H_2O при 25 °С, даже в толуоле его растворимость равна 101 г на 100 г растворителя при 25 °С. Это обстоятельство дает широкие возможности для получения других перхлоратов по обменным реакциям, особенно органических перхлоратов, например: RI дает $ROClO_3$, Ph_3CCl образует $Ph_3C^+ClO_4^-$, а CCl_4 переходит в CCl_3OClO_3.

Окислительно-восстановительные реакции с участием перхлоратов были рассмотрены в предыдущих разделах, их реакционная способность в водных растворах такая же, как у водных растворов хлорной кислоты.

Перхлорат-ион долгое время считали некоординирующим лигандом; его часто использовали для приготовления «инертных» ионных растворов с постоянной ионной силой для физико-химических измерений. Хотя ClO_4^- действительно лиганд более слабый, чем H_2O, он не совсем «беззубый»; известны примеры соединений, где перхлорат-ион выступает как монодентатный (η^1), бидентатный хелатирующий (η^2) и бидентатный мостиковый (μ,η^2) лиганд (рис. 17.21).

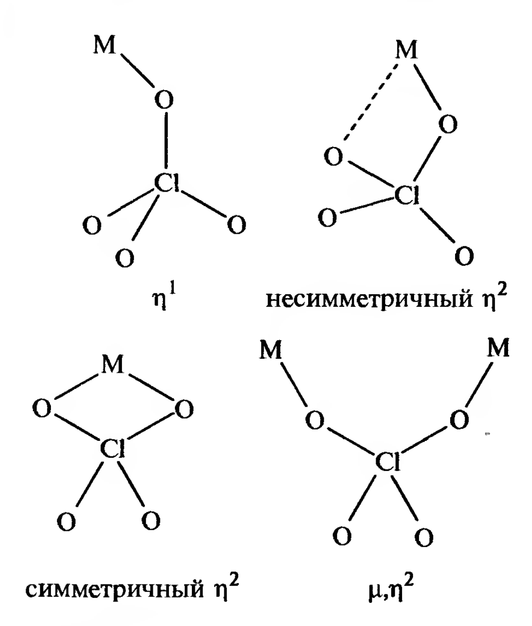
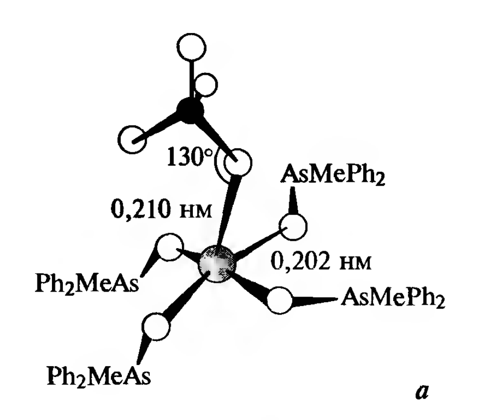


Рис. 17.21. Способы координации иона ClO_4^- по данным рентгенографии

Первые неопровержимые структурные данные о координации ClO_4^- были получены в 1965 г. для пятикоординационного комплекса кобальта(II) $[Co(OAsMePh_2)_4(\eta^1\text{-}OClO_3)_2]$ [130]. Вскоре был обнаружен второй пример — шестикоординационный комплекс красного цвета *транс*-$[Co(\eta^2\text{-}MeSC_2H_4SMe)_2(\eta^1\text{-}OClO_3)_2]$ [131]. Строение этих двух комплексов представлено на рис. 17.22. В настоящее время установлено, что перхлорат-ион может выступать в роли монодентатного лиганда по отношению к *s*-элементам (Ba) [132], *p*-элементам (Sn^{II} и Sn^{IV}) [133] и *f*- элементам (Sm^{III}) [134], как и к *d*-элементам Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} и Ag^{I} [131, 135]. Известно также, что он служит бидентатным лигандом по отношению к Na [136], Ba [132], Sn^{IV} [133], Sm^{III} [134], Ti^{IV} в $[Ti(\eta^2\text{-}ClO_4)_4]$ [137] и Ni^{II} в $[Ni(\eta^2\text{-}ClO_4)L_2]^+$, где L — хиральный бидентатный органический лиганд [138]. Иногда η^1- и η^2-координации встречаются в одном и том же соедине-



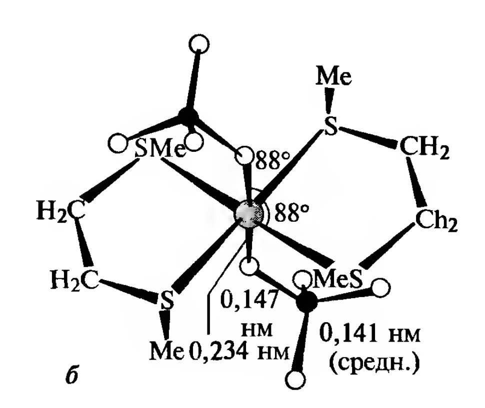
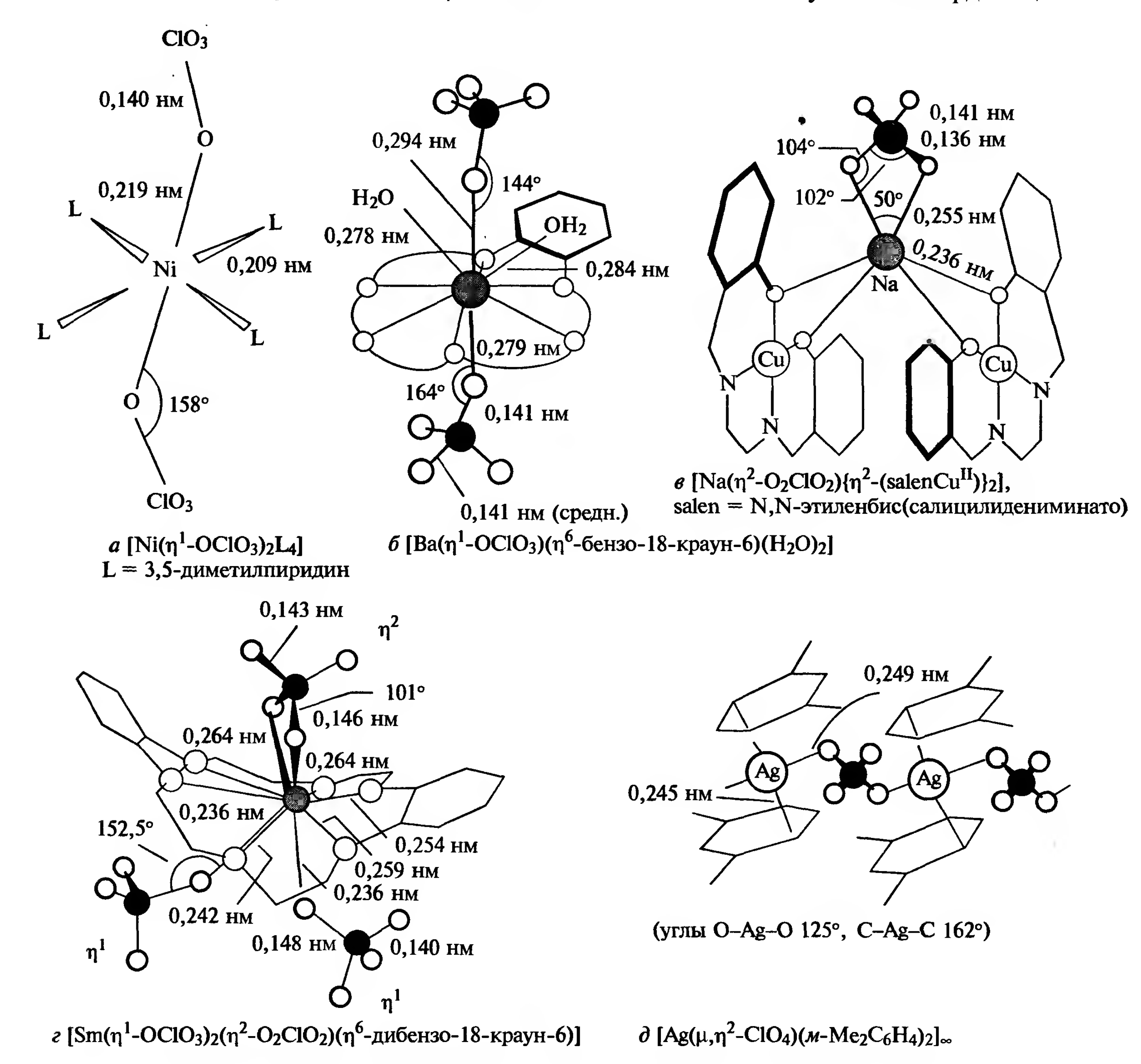


Рис. 17.22. Структуры монодентатных перхлоратных комплексов (см. текст)

нии. Бидентатная мостиковая координация обнаружена в комплексе серебра $[Ag\{\mu,\eta^2\text{-}OCl(O)_2O\text{-}\}\cdot(\textit{м}\text{-}Me_2C_6H_4)_2]$ [139]. Строение соответствующих фрагментов некоторых из этих комплексов показано на рис. 17.23. Различить координированный и некоординированный («ионный») перхлорат-ион нередко трудно, и между этими двумя предельными ситуациями существует почти непрерывный ряд промежуточных вариантов. Точно так же иногда бывает трудно различить η^1- и несимметричную η^2-координацию. Например, в бесцветном комплексе $[Ag(\text{циклогексилбензол})_2(ClO_4)]$ координация типа η^1 между Ag и $OClO_3$ (Ag–O 0,266 нм) сопровождается дополнительным слабым симметричным η^2-связыванием каждого фрагмента ClO_4 с соседним атомом Ag (межатомное расстояние Ag–O равно 0,284 нм); в результате образуется слабо связанная цепочечная структура с псевдо-η^3-координацией перхлоратной группы [135]:

O
0,266 нм
Ag — O — Cl — O
0,284 нм
0,284 нм
Ag — O — Cl — O

Из-за весьма слабой координационной способности ClO_4^- небольшие изменения могут определять наличие или отсутствие координации и ее тип.



а $[Ni(\eta^1\text{-}OClO_3)_2L_4]$
L = 3,5-диметилпиридин

б $[Ba(\eta^1\text{-}OClO_3)(\eta^6\text{-}\text{бензо-18-краун-6})(H_2O)_2]$

в $[Na(\eta^2\text{-}O_2ClO_2)\{\eta^2\text{-}(\text{salenCu}^{II})\}_2]$,
salen = N,N-этиленбис(салицилидениминато)

г $[Sm(\eta^1\text{-}OClO_3)_2(\eta^2\text{-}O_2ClO_2)(\eta^6\text{-}\text{дибензо-18-краун-6})]$

д $[Ag(\mu,\eta^2\text{-}ClO_4)(\textit{м}\text{-}Me_2C_6H_4)_2]_\infty$

Рис. 17.23. Примеры монодентатных, хелатных и мостиковых перхлоратных лигандов

Например, дигидратный комплекс бария с краун-эфиром, представленный на рис. 17.23, содержит 10-координированный центральный атом Ba, связанный с 6 атомами O краун-эфира (Ba–O 0,280–0,285 нм); остальные позиции занимают две молекулы воды (Ba–O 0,284 нм), один из перхлорат-лигандов (Ba–O 0,294–0,285 нм), расположенные по одну сторону от кольца краун-эфира, и второй перхлорат (Ba–O 0,279 нм) — с другой стороны. Напротив, аналогичный комплекс стронция является тригидратом, КЧ стронция равно 9 (шесть связей Sr–O с краун-эфиром 0,266–0,272 нм, две связи с молекулами воды (0,257 и 0,259 нм) по одну сторону кольца, и одна связь с H_2O (0,255 нм) — по другую сторону кольца; перхлорат-ионы не координированы, хотя связаны с молекулами воды водородными связями.

Еще более серьезные различия наблюдаются в перхлоратных комплексах никеля(II). Так, парамагнитный комплекс с четырьмя молекулами 3,5-диметилпиридина (рис. 17.23,*а*) голубого цвета, 6-координационный, с *транс*-(η^1-$OClO_3$)-лигандами, в то время как соответствующий диамагнитный комплекс с 3,4-диметилпиридином желтого цвета с плоско-квадратным окружением центрального атома Ni^{II} и некоординированными ионами ClO_4^- [135, 140]. В структуре нет никаких стерических затруднений, которые мешали бы четырем 3,4-лигандам принять конфигурацию, похожую на пропеллер (как 3,5-лиганды в соответствующем комплексе), позволив тем самым атому Ni присоединить два η^1-$OClO_3$. Таким образом, можно сделать вывод, что существующих тонких различий в силах вторичного связывания и энергии решетки оказывается достаточно, чтобы определить, будет ли комплекс голубым парамагнитным и октаэдрическим или желтым диамагнитным и плоско-квадратным.

Бромная кислота и перброматы

Вопрос о самом существовании бромной кислоты и перброматов и различные причины, по которым они, казалось бы, не могут существовать, чрезвычайно интересны [116]. Экзотический метод получения BrO_4^- радиохимическим синтезом, осуществленный в 1968 г. с использованием β-распада радиоактивного ^{83}Se, хотя и не обеспечивает получение макроскопических количеств пербромата, но подтверждает принципиальное существование этого «трудноуловимого» иона:

$$^{83}SeO_4^{2-} \xrightarrow[t_{1/2}\ 22,5\ мин]{-\beta^-} {}^{83}BrO_4^- \xrightarrow[t_{1/2}\ 2,39\ час]{-\beta^-} \{^{83}Kr + 2O_2\}$$

Это обстоятельство стимулировало поиск химического способа получения данного соединения. При электролитическом окислении $LiBrO_3$ в водной среде пербромат-ионы получаются с выходом 1%, однако впервые в твердом виде пербромат ($RbBrO_4$) был получен окислением BrO_3^- в водной среде с помощью XeF_2 [141]:

$$BrO_3^- + XeF_2 + H_2O \xrightarrow{выход\ 10\%} BrO_4^- + Xe + 2HF$$

В настоящее время лучшим способом получения признано окисление щелочных растворов BrO_3^- с использованием F_2 при определенных условиях [142]:

$$BrO_3^- + F_2 + 2OH^- \xrightarrow{выход\ 20\%} BrO_4^- + 2F^- + H_2O$$

На практике газообразный фтор пропускают в раствор до тех пор, пока он не станет нейтральным; в этот момент избыток бромат-ионов и фторид-ионов удаляют осаждением $AgBrO_3$ и CaF_2; затем раствор пропускают через обменную колонку с катионитом, чтобы получить разбавленный раствор $HBrO_4$. Этим путем можно единовременно получить несколько сотен граммов данного вещества. Бромную кислоту можно сконцентрировать до 6 моль · $л^{-1}$ (55%) без разложения, такие растворы устойчивы в течение длительного времени даже при 100 °C. Получают и более концентрированные растворы $HBrO_4$, но они неустойчивы; можно получить и твердое кристаллическое вещество предположительного состава $HBrO_4 \cdot 2H_2O$.

Чистый $KBrO_4$ изоморфен $KClO_4$ и содержит тетраэдрические анионы BrO_4^- (Br–O 0,161 нм; для сравнения в ClO_4^- Cl–O 0,144 нм, а в IO_4^- I–O 0,179 нм). Обмен кислорода-18 между 0,14 М $KBrO_4$ и H_2O происходит менее чем на 7% в течение 19 суток при 94 °C как в кислой, так и в щелочной среде, причем увеличение координационного числа Br не наблюдается; этим BrO_4^- более похож на ClO_4^-, чем на IO_4^-. $KBrO_4$ устойчив до температуры 275–280 °C, при которой он начинает разлагаться до $KBrO_3$ и O_2. Даже NH_4BrO_4 устойчив до 170 °C. В разбавленных растворах при 25 °C окислительная способность BrO_4^- невелика: он медленно окисляет иодид- и бромид-ионы, но не затрагивает хлорид-ионы. Более концентрированные (3 М) растворы $HBrO_4$ легко окисляют нержавеющую сталь, а 12-молярные — быстро окисляют Cl^-. Общая инертность BrO_4^- при комнатной температуре резко противоречит его высокой термодинамической окислительной способности, которая выше, чем у любого другого оксогалогенат-иона, существующего в водном растворе. Значение окислительно-восстановительного потенциала таково:

$$BrO_4^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow BrO_3^- + H_2O; \quad E^\circ = +1{,}853\ В$$

(ср. с 1,201 В для ClO_4^- и 1,653 В для IO_4^-). Соответственно только самые сильные окислители могут превратить броматы в перброматы. Очевидно, эффективными окислителями будут F_2/H_2O ($E^\circ \approx 2{,}87$ В) и XeF_2/H_2O ($E^\circ \approx 2{,}64$ В), однако озон ($E^\circ = 2{,}07$ В) и $S_2O_8^{2-}$ ($E^\circ = 2{,}01$ В) не действуют, вероятно, по кинетическим причинам. Термохимические измерения [143] показывают, что $KBrO_4$ термодинамически устойчив по отношению к составляющим его элементам, однако в меньшей степени, чем $KClO_4$ и KIO_4: это не обусловлено каким-либо заметным различием в энтропийных характеристиках или энергии решетки, а означает, что связь Br–O в BrO_4^- существенно слабее, чем связь X–O в других пергалогенатах. Некоторые данные для 298,15 K приведены ниже:

	$KClO_4$	**$KBrO_4$**	KIO_4
$\Delta H^\circ_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	–431,9	**–287,6**	–460,6
$\Delta G^\circ_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	–302,1	**–174,1**	–349,3

Никакого полностью удовлетворительного объяснения этих наблюдений не существует, хотя подобное «нежелание» достигать высшей степени окисления известно и для других 4*p*-элементов, расположенных в конце 4-го периода и имеющих завершенный 3*d*-подуровень (например, для Se (с. 107) и As (т. 1, с. 516) — ближайших соседей брома в периодической системе). Кинетика некоторых окислительно-восстановительных реакций в водных растворах с участием BrO_4^- была изучена подробно [144]. В целом по реакционной способности перброматы занимают среднее положение между хлоратами и перхлоратами; это означает, что после перхлоратов перброматы наименее реакционноспособны среди известных кислородных соединений галогенов. Было даже высказано предположение [116], что ранние исследователи действительно получали перброматы, но не «узнали» их, поскольку ожидали от них высокой реакционной способности, а не инертности.

Иодные кислоты и периодаты [126]

Известно по крайней мере четыре ряда периодатов, связанных между собой в растворах сложными равновесиями, включающими реакции депротонирования, дегидратации и конденсации (агрегирования) исходной кислоты состава H_5IO_6 — см. для сравнения теллуровые кислоты (с. 130) и сурьмяные кислоты (т. 1, с. 538) в предшествующих группах периодической системы. Номенклатура иодных кислот приведена в табл. 17.24, хотя не все полностью протонированные кислоты были выделены в свободном состоянии.

Сведения о строении этих кислот, полученные главным образом рентгеноструктурным анализом их солей, приведены на рис. 17.24. Сама ортоиодная кислота H_5IO_6 (т. пл. 128,5 °C, с разложением) состоит из молекул $(HO)_5IO$, соединенных в трехмерную решетку связями O–H···O (10 связей на каждую молекулу, 0,260–0,278 нм).

Периодаты можно получить окислением I^-, I_2 или IO_3^- в водном растворе. Промышленный способ включает окисление щелочного раствора $NaIO_3$ либо электрохимическим путем (с анодом из PbO_2), либо с помощью Cl_2:

$$IO_3^- + 6OH^- + 2e^- \longrightarrow IO_6^{5-} + 3H_2O$$

$$IO_3^- + 6OH^- + Cl_2 \longrightarrow IO_6^{5-} + 2Cl^- + 3H_2O$$

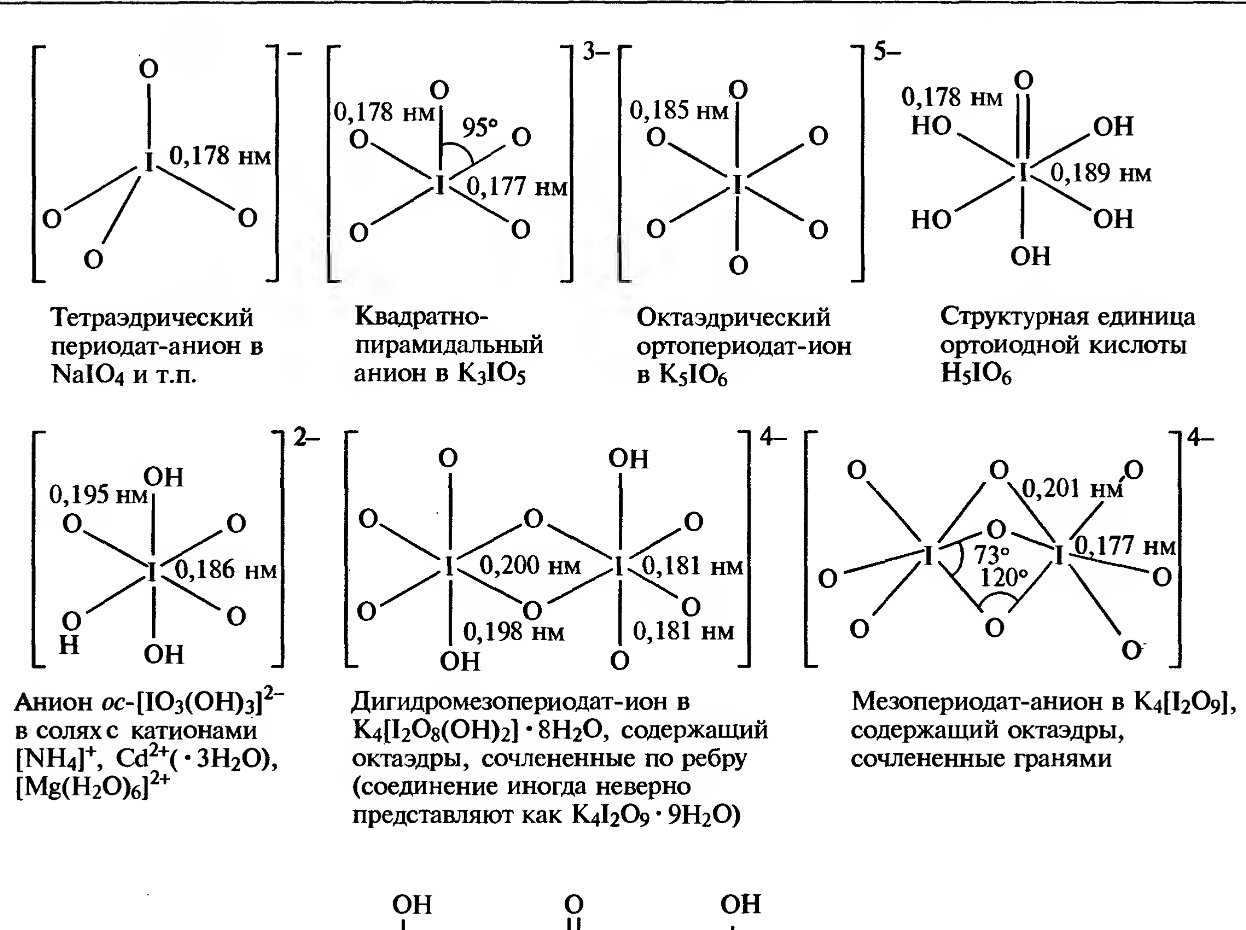
Продукт — дигидроортопериодат натрия состава $Na_3H_2IO_6$, который является удобным исходным реагентом для многих последующих синтезов (см. схему на с. 217). Парапериодаты щелочноземельных металлов можно получить термическим разложением соответствующих иодатов, например:

$$5Ba(IO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 + 9O_2$$

Водные растворы иодной кислоты лучше всего получать обработкой бариевой соли концентрированной азотной кислотой. Из этих растворов можно выделить белые кристаллы H_5IO_6. Дегидратация H_5IO_6 при 120 °C дает $H_7I_3O_{14}$, в то время как нагревание до 100 °C при пониженном давлении приводит в образованию HIO_4. Попытки дальнейшей дегидратации не позволяют получить оксид I_2O_7 (который не существует, с. 196); при нагревании начинается выделение кислорода с образованием двойного оксида $I_2O_5 \cdot I_2O_7$ и в конечном итоге — I_2O_5. Протонирование ортоиодной кислоты с

Таблица 17.24. Номенклатура иодных кислот

Формула	Название	Альтернативное название	Формальное отношение к H_5IO_6
H_5IO_6	Ортоиодная	Параиодная	–
HIO_4	Иодная	Метаиодная	$H_5IO_6–2H_2O$
«H_3IO_5»	Мезоиодная	Дииодная	$2H_5IO_6–2H_2O$
			$3H_5IO_6–3H_2O$
$H_7I_3O_{14}$	Трииодная	–	$3H_5IO_6–4H_2O$



Возможное строение свободной трииодной кислоты $H_7I_3O_{14}$

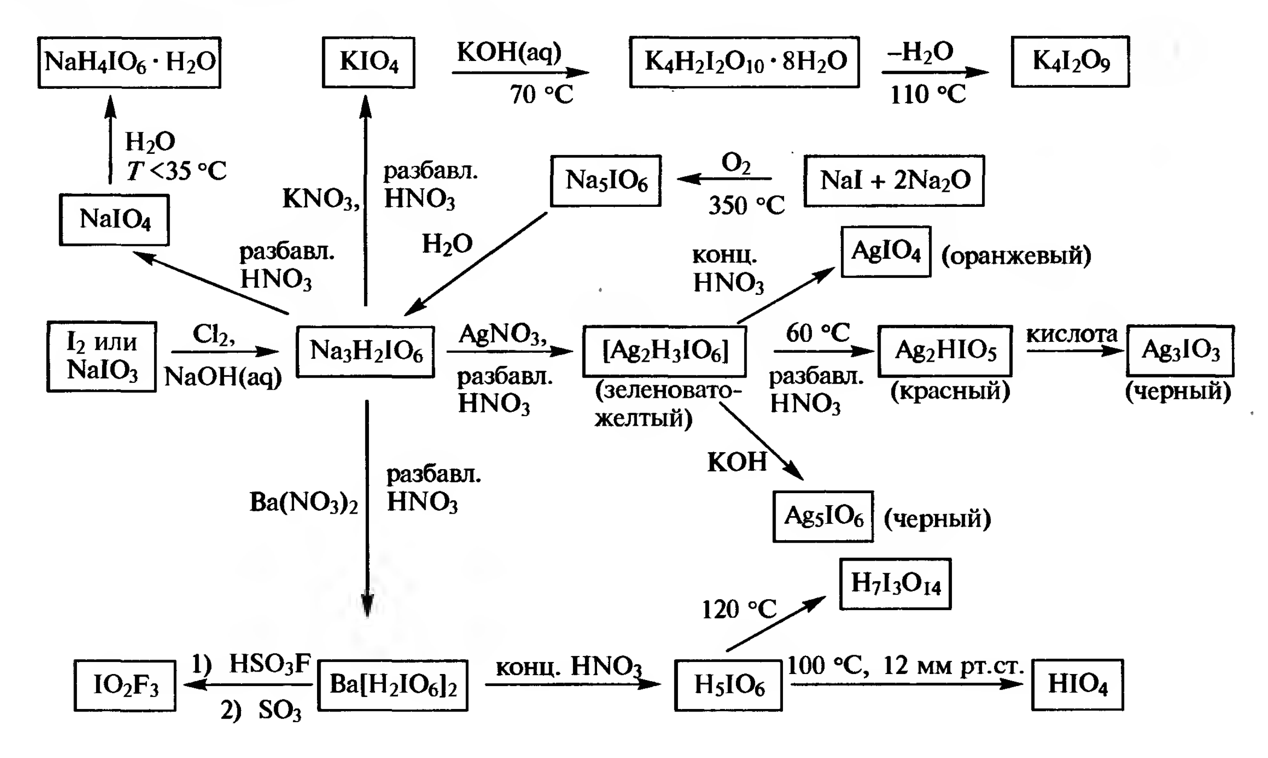
Рис. 17.24. Структуры иодных кислот и периодат-анионов

помощью концентрированной $HClO_4$ дает катион $[I(OH)_6]^+$. Аналогичным образом, растворение кристаллической H_5IO_6 в 95%-ой H_2SO_4 (или в H_2SeO_4) при 120 °C с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры дает бесцветные кристаллы $[I(OH)_6][HSO_4]$, а при длительной обработке этих кристаллов трихлоруксусной кислотой для извлечения H_2SO_4 образуется белый гигроскопичный порошок $[I(OH)_6]_2[SO_4]$ [145]. Эти соединения завершают ряд октаэдрических гексагидроксокомплексов $[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[Sb(OH)_6]^-$, $[Te(OH)_6]$ и $[I(OH)_6]^+$.

Повышение pH водных растворов приводит к депротонированию, дегидратации и димеризации; основные продукты этих процессов — $[(HO)_4IO_2]^-$, $[(HO)_3IO_3]^{2-}$, $[(HO)_2IO_4]^{3-}$, $[IO_4]^-$ и $[(HO)_2I_2O_8]^{4-}$. Константы различных равновесий таковы:

	K(25 °C)	pK
$H_6IO_6^+ \rightleftharpoons H_5IO_6 + H^+$	6,3	–0,80
$H_5IO_6 \rightleftharpoons H_4IO_6^- + H^+$	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	3,29
$H_4IO_6^- \rightleftharpoons H_3IO_6^{2-} + H^+$	$4{,}9 \cdot 10^{-9}$	8,31
$H_3IO_6^{2-} \rightleftharpoons H_2IO_6^{3-} + H^+$	$2{,}5 \cdot 10^{-12}$	11,60
$H_4IO_6^- \rightleftharpoons IO_4^- + 2H_2O$	29	–1,46
$2H_4IO_6^{2-} \rightleftharpoons H_2I_2O_{10}^{4-} + 2H_2O$	~820	–2,91

Периодаты — хорошие окислители как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения. Окислительный потенциал выше в кислой среде (с. 200) и постепенно снижается при повышении pH раствора. В кислой среде это одни из немногих реагентов, которые быстро и количественно превращают Mn^{II} в $Mn^{VII}O_4^-$. В органической химии они вступают в специфические реакции расщепления 1,2-диолов (гликолей) и родственных со-



единений, таких как α-дикетоны, α-кетолы, α-аминоспирты и α-диамины, например:

$$Me_2C(OH)\text{–}C(OH)Me_2 + IO_4^- \longrightarrow [\text{циклический эфир } Me_2C\text{–O–}I(O)(O^-)(OH)_2\text{–O–}CMe_2] \longrightarrow Me_2CO + Me_2CO + IO_3^- + H_2O$$

$$IO_4^- + HO\text{–}CMe_2\text{–}C(=O)Me \longrightarrow {}^-O\text{–}I(=O)_2(\text{–O–}CMe_2\text{–}C(OH)Me\text{–O–}) \longrightarrow Me_2CO + MeCOOH + IO_3^-$$

В жестких системах окисляются только функциональные группы в *цис*-положении; эта специфичность обусловлена образованием промежуточного продукта циклического строения. Такие реакции широко используются в химии углеводов и нуклеиновых кислот.

Периодаты образуют многочисленные комплексы с переходными металлами, в которых октаэдрическая частица IO_6^{5-} играет роль бидентатного хелатирующего лиганда. Например:

$[Mn^{IV}(IO_6)]^-$, $[Ni^{IV}(IO_6)]^-$, $[Fe^{III}(IO_6)]^{2-}$, $[Co^{III}(IO_6)]^{2-}$
$[M^{IV}(IO_6)_2]^{6-}$ $[M^{IV} = Pd, Pd, Ce)$;
$[M^{III}(IO_6)_2]^{7-}$ $(M^{III} = Fe, Co, Cu, Ag, Au)$
$[Mn^{IV}(IO_6)_3]^{11-}$, $[Fe_4^{III}(IO_6)_3]^{3-}$, $[Co_4^{III}(IO_6)_3]^{3-}$

Примечательна стабилизация высших степеней окисления (Ni^{IV}, Cu^{III} и Ag^{III}); многие комплексы имеют очень высокие константы образования, например для $[Cu(IO_6)_2]^{7-}$ $K_{обр} \approx 10^{10}$, для $[Co(IO_6)_2]^{7-} \sim 10^{18}$. Высокий формальный заряд аниона часто вызывает протонирование фрагмента $\{I(\mu\text{-}O)_2O_4\}$, как в самой ортоиодной кислоте. Например, $H_{11}[Mn(IO_6)_3]$ — это семиосновная кислота с pK_1 и $pK_2 < 0$, $pK_3 = 2{,}75$, $pK_4 = 4{,}35$, $pK_5 = 5{,}45$, $pK_6 = 9{,}55$ и $pK_7 = 10{,}45$. Парамагнитный кристаллический $Na_7[H_4Mn(IO_6)_3] \cdot 17H_2O$ содержит 6-координированный Mn^{IV} (рис. 17.25,*а*), в то время как в диамагнитном соединении $Na_3K[H_3Cu(IO_6)_2] \cdot 14H_2O$ атом Cu^{III} находится в плоско-квадратном окружении (рис. 17.25,*б*).

17.2.9. Фториды-оксиды галогенов и родственные соединения

В этом разделе рассматриваются соединения, в которых X (Cl, Br или I) связан как с кислородом, так и с фтором, т.е. имеющие состав F_nXO_m. Оксофториды –OF и пероксофториды –OOF уже обсуждались ранее (т. 1, с. 592), а галогенным производным оксокислот, содержащим связи –OX, посвящен следующий раздел (с. 225).

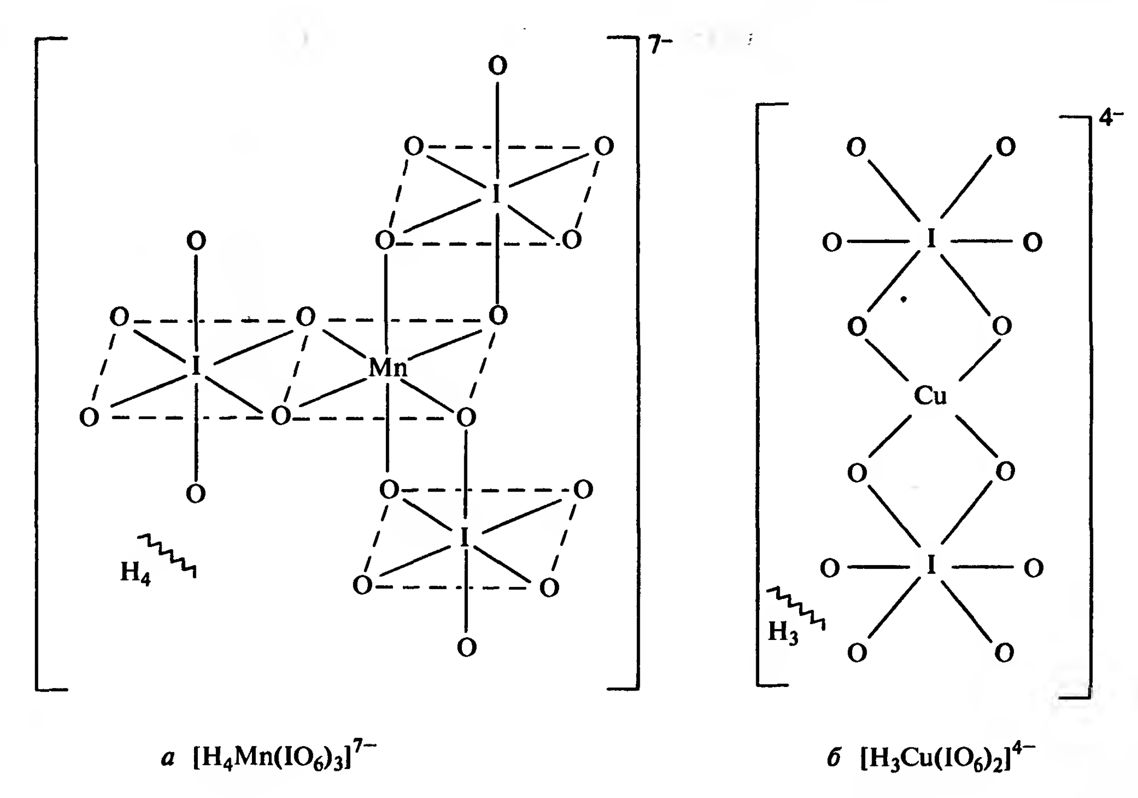


Рис. 17.25. Строение анионов в $Na_7[H_4Mn(IO_6)_3] \cdot 17H_2O$ (*а*) и $Na_3K[H_3Cu(IO_6)_2] \cdot 14H_2O$ (*б*)

Фториды-оксиды хлора [147]

Из шести теоретически возможных фторидов-оксидов хлора пять уже изучены; они заметно различаются по устойчивости от термически нестабильного $FCl^{III}O$ до весьма инертного химически фторида перхлорила $FCl^{VII}O_3$. Кроме этих соединений известны $FCl^{V}O_2$, $F_3Cl^{VI}O$ и $F_3Cl^{VII}O_2$.

Имеются сведения о последнем из соединений этого ряда $F_5Cl^{VII}O$, однако они не подтверждены. Число известных фторидов-оксидов брома меньше: $FBrO_2$, F_3BrO и, возможно, $FBrO_3$. Соединения иода включают производные I^V (FIO_2, F_3IO) и I^{VII} (FIO_3, F_3IO_2, F_5IO). Все фториды-оксиды галогенов похожи на фториды галогенов (с. 171), с которыми они родственны как в структурном отношении, так и по химическим свойствам. Так, они склонны реагировать как активные окислители и фторирующие реагенты, а некоторые могут действовать как кислоты или основания Льюиса (или и то, и другое), соответственно присоединяя или теряя фторид-ионы.

На рис. 17.26 приведено строение фторидов-оксидов хлора, а также родственных катионов и анионов, которые получаются из нейтральных молекул при отщеплении или присоединении F^-. Впервые свободный FClO был обнаружен в 1972 г. в газовой фазе в ходе исследования гидролиза ClF_3 ограниченным количеством H_2O в реакторе проточного типа:

$$ClF_3 + H_2O \longrightarrow FClO + 2HF$$

Соединение термически неустойчиво (полупериод существования при комнатной температуре ~25 с):

$$2\,FClO \xrightarrow[t_{1/2}\ 25\ с]{комн.\ темпер.} FClO_2 + ClF$$

Это соединение можно также получить фотолизом смеси ClF и O_3 в Ar при 4–15 К; тот факт, что его молекулы нелинейны (рис. 17.26,*а*), установлен методом колебательной спектроскопии.

Трифторид-оксид хлора F_3ClO был открыт в 1965 г., однако публикации об этом соединении не появлялись вплоть до 1972 г. из соображений секретности данных работ в США. Это соединение имеет низкую кинетическую стабильность и является исключительно сильным фторирующим и окислительным реагентом. Его можно получить с выходом до 80% фторированием Cl_2O в присутствии фторидов металлов, например NaF:

$$Cl_2O + 2F_2 \xrightarrow[-78\ °C]{MF} F_3ClO + ClF$$

Однако потенциальная взрывчатость Cl_2O в жидком состоянии делает данный процесс опасным, и для крупномасштабного синтеза применяют фторирование $ClONO_2$ (с. 226):

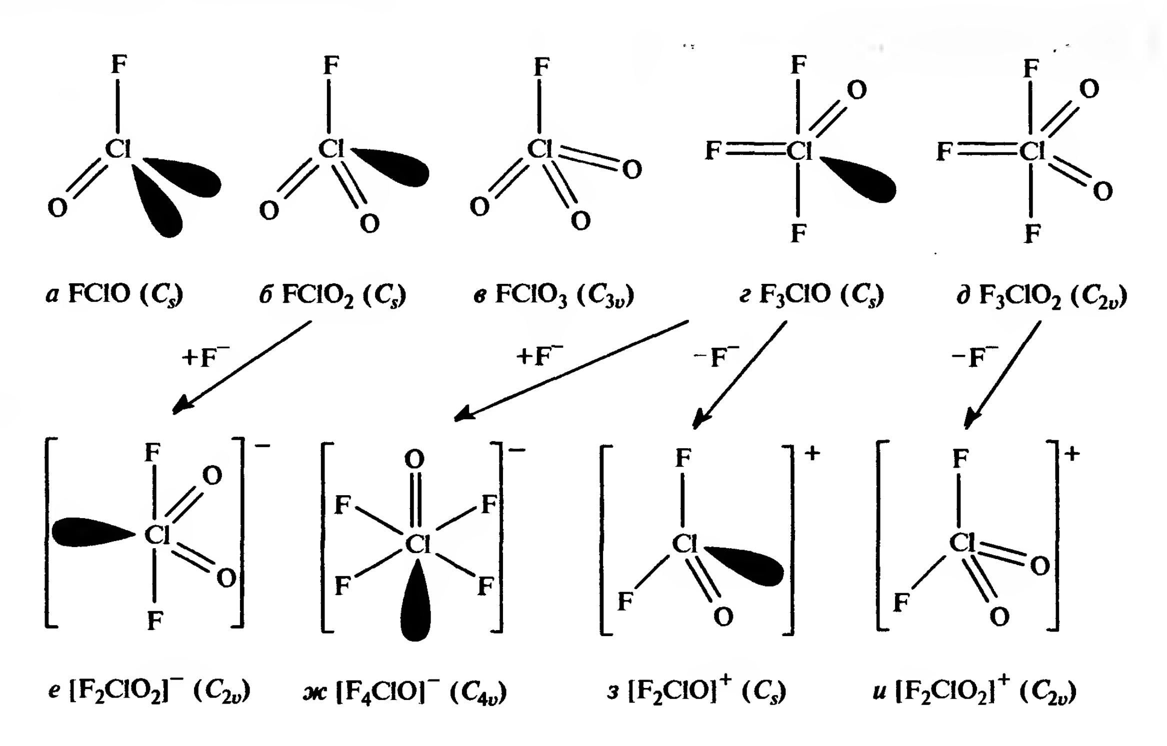


Рис. 17.26. Строение фторидов-оксидов хлора и родственных катионов и анионов

$$ClONO_2 + 2F_2 \xrightarrow[\text{выход} >80\%]{-35\ °C} F_3ClO + FNO_2$$

F_3ClO — бесцветный газ или жидкость (т. пл. –43 °С, т. кип. 28 °С, d(ж., 20 °С) = 1,865 г · см$^{-3}$). Соединение устойчиво при комнатной температуре: $\Delta H^\circ_{обр}$(г) = –148 кДж · моль$^{-1}$, $\Delta H^\circ_{обр}$(ж) = –179 кДж · моль$^{-1}$. По данным газовой электронографии, его молекула имеет симметрию C_s (рис. 17.26,*г*). Тем же методом оценены геометрические параметры молекулы: Cl=O 0,1405 нм, $Cl–F_{eq}$ 0,1603 нм, $Cl–F_{ax}$ 0,1713 нм, угол $F_{ax}–Cl–F_{ax}$ равен 171°; другие углы — $F_{ax}–Cl–F_{eq}$ 88°, $F_{ax}–Cl–O$ 95°, $F_{eq}–Cl–O$ 109° [148]. С F_3ClO можно работать, используя хорошо пассивированный металл, тефлон или фторопласт-3, но с кварцем или стеклом он быстро реагирует. По термической устойчивости он занимает среднее положение между ClF_3 и ClF_5 (с. 179), и при температуре выше 300 °С разлагается в соответствии с уравнением

$$F_3ClO \longrightarrow ClF_3 + {}^1/_2O_2$$

При комнатной температуре F_3ClO склонен реагировать медленно, а при нагревании или ультрафиолетовом облучении — быстро. Типичные реакции фторирования таковы:

$$Cl_2 + F_3ClO \xrightarrow{200\ °C} 3ClF + {}^1/_2O_2$$

$$Cl_2O + F_3ClO \xrightarrow{\text{комн. темпер.}} 2ClF + FClO_2$$

$$ClOSO_2F + F_3ClO \longrightarrow SO_2F_2 + FClO_2 + ClF$$

$$2ClOSO_2F + F_3ClO \longrightarrow S_2O_5F_2 + FClO_2 + 2ClF$$

Ниже приведены примеры реакций, в которых одновременно проявляются и фторирующая, и окислительная способность соединения (некоторые из этих реакций осложняются дальнейшим взаимодействием продуктов с F_3ClO):

$$SF_4 + F_3ClO \xrightarrow{CsF,\ 25\ °C} SF_6,\ FClO_2,\ SClF_5,\ SOF_4$$

$$MoF_5 + F_3ClO \longrightarrow MoF_6,\ MoOF_4 \text{ и др.}$$

$$2N_2F_4 + F_3ClO \xrightarrow{100\ °C} 3NF_3 + FNO + ClF$$

$$NHF_2 + F_3ClO \xrightarrow{\text{низк. темпер.}} NOF_3,\ NClF_2,\ N_2F_4,\ FClO_2,\ HF$$

$$F_2NC(O)F + F_3ClO \longrightarrow NOF_3,\ NClF_2,\ N_2F_4$$

При контакте с исключительно сильным окислителем PtF_6 данное соединение реагирует как восстановитель:

$$F_3ClO + PtF_6 \longrightarrow [F_3ClO]^+[PtF_6]^- + {}^1/_2F_2$$

В присутствии небольшого количества воды идет гидролиз с выделением HF, однако последний сам вступает в реакцию, отнимая фторид-ион:

$$F_3ClO + H_2O \longrightarrow FClO_2 + HF$$

$$F_3ClO + HF \longrightarrow [F_2ClO]^+[HF_2]^-$$

Последняя реакция типична; это одна из многих реакций, где F_3ClO может действовать как льюисовское основание, отдавая фторид-ион таким акцепторам, как MF_5 (M = P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta, Pt, U), $MoOF_4$, SiF_4, BF_3 и т.п. Продукты этих реакций — устойчивые белые кристаллические твердые вещества (за исключением канареечно-желтого производного PtF_6^-) и содержат катион $[F_2ClO]^+$ (см. рис. 17.26,*з*), изоструктурный изоэлектронному соединению F_2SO. Трифторид-оксид хлора может также действовать и как льюисовская кислота (акцептор фторид-иона), поэтому ее рассматривают как амфотерное соединение (т. 1, с. 216). Например, KF, RbF и CsF дают $M^+[F_4ClO]^-$ — белые твердые вещества, устойчивость которых растет с увеличением размера M^+. Методом колебательной спектроскопии установлено, что анион имеет симметрию C_{4v} (рис. 17.26,*ж*).

Другой фторид-оксид хлора(V) $FClO_2$, впервые выделенный в 1942 г., можно получить низкотемпературным фторированием ClO_2, но лучший способ его синтеза — по реакции

$$6NaClO_3 + 4ClF_3 \xrightarrow[\text{(высокий выход)}]{\text{комн. темпер., 1 сут}} 6\,FClO_2 + 6NaF + 2Cl_2 + 3O_2$$

Симметрия C_s и геометрические параметры молекулы (рис. 17.26,*б*) были установлены методом микроволновой спектроскопии, которая также дала значение молекулярного дипольного момента μ, равное 1,72 Д. Другие физические свойства этого бесцветного газа таковы: т. пл. −115 °С (или −123 °С), т. кип. ~−6 °С, $\Delta H^\circ_{обр}$ (газ, 298 К) = −34±10 кДж · моль$^{-1}$. $FClO_2$ термически устойчив при комнатной температуре в сухих контейнерах из пассивированного металла или из кварца. Термическое разложение газа (по реакции первого порядка) становится заметным только при температуре выше 300 °С в кварцевой аппаратуре и выше 200 °С в сосудах из монель-металла:

$$FClO_2(г) \xrightarrow{300\,°C} ClF(г) + O_2(г)$$

Несмотря на более низкую степень окисления атома хлора, $FClO_2$ в химическом отношении более активен, чем $FClO_3$ (с. 221). При комнатной температуре медленно идет взаимодействие с водой, а соответствующая реакция с безводной HNO_3 приводит к дегидратации последней до N_2O_5:

$$2FClO_2 + H_2O \longrightarrow 2HF + 2ClO_2 + {}^1/_2O_2$$

$$2FClO_2 + 2HONO_2 \longrightarrow 2HF + 2ClO_2 + {}^1/_2O_2 + N_2O_5$$

Другие реакции с протонными реагентами таковы:

$$2\,OH^-(aq) + FClO_2 \longrightarrow ClO_3^- + F^- + H_2O$$

$$NH_3(ж) + FClO_2 \xrightarrow[\text{воспламенение}]{-78\,°C} NH_4Cl,\ NH_4F$$

$$HCl(ж) + FClO_2 \xrightarrow{-110\,°C} HF + ClO_2 + {}^1/_2Cl_2$$

$$HOSO_2F + FClO_2 \xrightarrow{-78\,°C} HF + ClO_2OSO_2F$$

$$HOClO(безводн.) + FClO_2 \longrightarrow HF + ClO_2OClO_3$$

$$SO_3 + FClO_2 \xrightarrow{-10\,°C} ClO_2OSO_2F \text{ (внедрение)}$$

При контакте с сильными восстановителями $FClO_2$ взрывается (например, с SO_2 при −40 °С, а с HBr даже при −110 °С).

Фторид-диоксид хлора — хороший фторирующий реагент и окислитель умеренной силы: он окисляет SF_4 до SF_6, SOF_4 и SO_2F_2 выше 50 °С, переводит N_2F_4 в F_3N, FNO_2 и FNO при 30 °С. При комнатной температуре окисляет UF_4 до UF_5, а при 100 °С — до UF_6. Хлориды и некоторые оксиды фторируются им, а продукты фторирования реагируют далее, образуя фторокомплексы. Так, $AlCl_3$ дает AlF_3, B_2O_3 переходит в $[ClO_2]^+BF_4^-$, а льюисовские кислоты $SbCl_5$, $SnCl_4$ и $TiCl_4$ дают $[ClO_2]^+[SbF_6]^-$, $[ClO_2]^+_2[SnF_6]^{2-}$ и $[ClO_2]^+_2[TiF_6]^{2-}$. Такие комплексы (как и многие другие) можно, конечно, приготовить непосредственно из соответствующих фторидов с использованием параллельной реакции окисления или без него, например:

$$AsF_3 + 3\,FClO_2 \longrightarrow [ClO_2]^+[AsF_6]^- + 2ClO_2$$

$$SbF_5 + FClO_2 \longrightarrow [ClO_2]^+[SbF_6]^- \text{ (т. пл. 220 °С)}$$

$$2SbF_5 + FClO_2 \longrightarrow [ClO_2]^+[Sb_2F_{11}]^-$$

Рентгеноструктурное исследование последнего соединения показало, что хлорил-катион, как и ожидалось, имеет нелинейное строение, с углом O–Cl–O, равным 122°, и межатомным расстоянием Cl–O 0,131 нм. $FClO_2$ также может реагировать как акцептор фторид-ионов, хотя и не так легко, как описанный выше F_3ClO. Например, с CsF он реагирует при комнатной температуре, образуя белое твердое вещество состава $Cs[F_2ClO_2]$; оно устойчиво при комнатной температуре, но обратимо диссоциирует выше 100 °С. Методом колебательной спектроскопии установлено, что анион $[F_2ClO_2]^-$ имеет симметрию C_{2v} (рис. 17.26,*е*).

Остальные фториды-оксиды Cl^{VII} — это F_3ClO_2 и $FClO_3$. Одно время считалось, что F_3ClO_2 имеет

изомеры, но так называемая фиолетовая форма (предполагаемое пероксосоединение F_2ClOOF) сейчас не принимается во внимание [147]. Хорошо изученное соединение F_3ClO_2 впервые получено в 1972 г. Это исключительно реакционноспособное бесцветное газообразное вещество: (т. пл. –81,2 °С, т. кип. –21,6 °С), очень сильный окислитель и фторирующий реагент; из-за его коррозионного действия с ним можно работать только в фторопластовых аппаратах или посуде из сапфира. Таким образом, F_3ClO_2 похож на высшие фториды хлора. Синтез F_3ClO_2 сложен и представляет собой остроумную последовательность реакций переноса фтора:

$$2FClO_2 + 2PtF_6 \longrightarrow [F_2ClO_2]^+[PtF_6]^- + [ClO_2]^+[PtF_6]^-$$

$$[F_2ClO_2]^+[PtF_6]^- + [ClO_2]^+[PtF_6]^- \xrightarrow{2FNO_2} F_3ClO_2 + FClO_2 + 2[NO_2]^+[PtF_6]^-$$

Фракционная конденсация при –112 °С удаляет большую часть $FClO_2$, который несколько менее летуч, чем F_3ClO_2. Для удаления остатка $FClO_2$ проводят реакцию комплексообразования с BF_3, а затем используют более высокую прочность комплекса F_3ClO_2:

$[ClO_2]^+[BF_4]^-$ (давление диссоциации 1 атм при 44 °С)

$$\left.\begin{matrix} FClO_2 \\ (смесь) \\ F_3ClO_2 \end{matrix}\right\} + 2BF_3 \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix}$$

$[F_2ClO_2]^+[BF_4]^-$ (устойчив при комнатной температуре)

Вакуумированием при 20 °С удаляют $[ClO_2]^+[BF_4]^-$ (в виде газообразных продуктов его разложения); остаток представляет собой $[F_2ClO_2]^+[BF_4]^-$, который после обработки FNO_2, выделяет целевой продукт:

$$[F_2ClO_2]^+[BF_4]^- + FNO_2 \longrightarrow [NO_2]^+[BF_4]^- + F_3ClO_2$$

В целом приведенная последовательность реакций представляет собой пример изобретательного и изящного обращения с исключительно агрессивными соединениями. F_3ClO_2 — сильный окислитель, но он образует устойчивые аддукты за счет переноса фторид-иона к льюисовским кислотам, таким как BF_3, AsF_5 и PtF_6. Частицы F_3ClO_2 и $[F_2ClO_2]^+$, как и следовало ожидать, имеют симметрию C_{2v}, (рис. 17.26, *д* и *ж*).

В отличие от F_3ClO_2, фторид-триоксид хлора (фторид перхлорила) $FClO_3$ инертен, особенно при комнатной температуре. Этот бесцветный газ с тетраэдрическими молекулами (рис. 17.26,*д*) впервые синтезирован в 1951 г. фторированием $KClO_3$ при –40 °С; его также можно получить действием F_2 на водный раствор $NaClO_3$ (с выходом 50%). Кроме того, для синтеза использовали электролиз раствора $NaClO_4$ в безводном HF, но самый удобный способ получения в промышленном масштабе — фторирование перхлората с помощью SbF_5, смесью SbF_5 и HF или $HOSO_2F$, а лучше всего смесью $HOSO_2F$ и SbF_5:

$$KClO_4 \xrightarrow[\text{комн. темпер. (или выше)}]{HOSO_2F,\ SbF_5} FClO_3 \text{ (выход 97\%)}$$

Поскольку $FClO_3$ обладает замечательно низкой реакционной способностью при комнатной температуре и очень высоким удельным импульсом тяги, этот газ широко изучался как окислитель ракетного топлива (например, он имеет преимущества по сравнению с N_2O_4 и ClF_3 в качестве окислителя для таких топлив, как N_2H_4, Me_2NNH_2, LiH). Температура плавления $FClO_3$ равна –147,8 °С, температура кипения –46,7 °С, d(ж, –73 °С) = 1,782 г · см$^{-3}$, вязкость η (–73 °С) = 0,55 сантипуаз. Особенно примечателен исключительно низкий дипольный момент соединения (μ = 0,023 Д). В кинетическом отношении $FClO_3$ очень устойчив, однако характеризуется умеренной термодинамической нестабильностью: $\Delta H^\circ_{обр}$(газ, 298 K) = –23,8 кДж · моль$^{-1}$, $\Delta G^\circ_{обр}$(газ, 298 K) = +48,1 кДж · моль$^{-1}$. Среди всех газообразных веществ $FClO_3$ обладает самым высоким сопротивлением электрическому пробою (на 30% большим, чем у SF_6) и поэтому может служить изолятором в высоковольтных системах.

Фторид перхлорила термически устойчив примерно до 400 °С. Выше 465 °С он подвергается разложению по реакции первого порядка с энергией активации 244 кДж · моль$^{-1}$. Гидролиз соединения идет медленно даже при 250–300 °С, а количественно протекает только в присутствии концентрированного раствора гидроксида щелочного металла в запаянной трубке при высоком давлении и 300 °С:

$$FClO_3 + 2NaOH \longrightarrow NaClO_4 + NaF + H_2O$$

Однако в спиртовом растворе KOH реагирует аналогичным образом и нацело при 25 °С. Реакция с жидким аммиаком также идет необратимо, особенно в присутствии сильного нуклеофила, такого как $NaNH_2$:

$$FClO_3 + 3NH_3 \longrightarrow [NH_4]^+[HNClO_3]^- + NH_4F$$

Металлические Na и K реагируют с $FClO_3$ только выше 300 °С.

$FClO_3$ не обладает способностью к образованию аддуктов с льюисовскими кислотами или основаниями. Это резко отличает его от большинства других фторидов-оксидов хлора, рассмотренных выше, и связано с его приблизительно тетраэдрическим (C_{3v}) строением в отличие от плоско-треугольного (D_{3h}) и тригонально-бипирамидального (D_{3h}) для $[ClO_3]^+$ и $[F_2ClO_3]^-$ соответственно. Наоборот, псевдо-тригонально-бипирамидальная (C_s) структура F_3ClO становится стабильнее, превращаясь в псевдотетраэдрический ион $[F_2ClO]^+$ или псевдооктаэдрический ион $[F_4ClO]^-$ (см. рис. 17.26).

В реакциях с органическими соединениями $FClO_3$ действует либо как окислитель, либо как одно- или двухцентровый электрофильный реагент, который может служить для введения в молекулу атома F, группы $-ClO_3$ или одновременно атомов F и O. Поскольку $FClO_3$ очень восприимчив к нуклеофильному действию на атом Cl, он легко реагирует с органическими анионами:

$$FClO_3 + Li^+Ph^- \longrightarrow PhClO_3 + LiF$$

$$FClO_3 + Li^+[C_4H_3S]^- \longrightarrow \text{(S)}\!-\!F + LiClO_3$$

Соединения с двойными связями в цикле, присоединенном к ароматическому кольцу (например, инден), подвергаются оксофторированию ($FClO_3$ действует как двухцентровый электрофильный реагент):

+ $FClO_3$

F + $HClO_2$

O

$FClO_3$ также действует как мягкий фторирующий агент для соединений, включающих реакционноспособную метиленовую группу, например:

$$CH_2(CO_2R)_2 \xrightarrow{FClO_3} CF_2(CO_2R)_2$$

Эта реакция особенно часто используется для селективного фторирования стероидов.

Фториды-оксиды брома [149]

Эти соединения немногочисленны и гораздо менее изучены, чем аналогичные соединения хлора; до недавнего времени фактически был детально исследован только $FBrO_2$. В настоящее время известны следующие соединения:

Степень окисления Br	Катионы	Нейтральные молекулы	Анионы
V	$[BrO_2]^+$	$FBrO_2$ (1955)	$[F_2BrO_2]^-$
	$[F_2BrO]^+$	F_3BrO (1976)	$[F_4BrO]^-$
VII		$FBrO_3$ (1969)	

Несмотря на неоднократные попытки синтеза, существование соединений FBrO, F_3BrO_2 и F_5BrO не подтвердилось и остается маловероятным. Фториды-оксиды брома термически менее устойчивы, чем аналогичные соединения хлора и несколько более реакционноспособны. Их строение аналогично уже описанным производным хлора (рис. 17.26).

Бромилфторид $FBrO_2$ представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. –9 °С), которая при комнатной температуре разрушает стекло и подвергается быстрому разложению выше 55 °С:

$$3\,FBrO_2 \xrightarrow{\Delta} BrF_3 + Br_2 + 3O_2$$

Получать $FBrO_2$ лучше всего по реакциям переноса фтора, например:

$$K[F_2BrO_2] + HF(ж) \longrightarrow KHF_2 + FBrO_2$$

Исходный $K[F_2BrO_2]$ может быть получен фторированием $KBrO_3$ с помощью BrF_5 в присутствии следов HF:

$$KBrO_3 + BrF_5 \longrightarrow FBrO_2 + K[F_4BrO]$$

$$K[F_4BrO] + KBrO_3 \longrightarrow K[F_2BrO_2]$$

Однако наиболее удобный метод получения $K[F_2BrO_2]$ — взаимодействие $KBrO_3$ с $KBrF_6$ в MeCN:

$$KBrO_3 + KBrF_6 \xrightarrow{MeCN} K[F_2BrO_2]\downarrow + K[F_4BrO]\ (р\text{-}р)$$

Бромилфторид также получается по реакции фторкислородного обмена между BrF_5 и кислородными соединениями иода (с. 223), например:

$$FIO_2 + BrF_5 \longrightarrow FBrO_2 + IF_5$$

$$2F_3IO + BrF_5 \longrightarrow FBrO_2 + 2IF_5$$

$$2I_2O_5 + 5BrF_5 \longrightarrow 5FBrO_2 + 4IF_5$$

Как и в случае $FClO_2$ и FIO_2, гидролиз приводит к образованию галогенат-ионов, причем реакция с $FBrO_2$ идет очень бурно (вплоть до взрыва). Гидролиз в щелочной среде при 0 °C можно представить как

$$FBrO_2 + 2OH^- \longrightarrow BrO_3^- + F^- + H_2O$$

Органические вещества реагируют с $FBrO_2$ энергично, часто с воспламенением. Реакция конденсации $FBrO_2$ с льюисовской кислотой AsF_5 ведет к образованию $[BrO_2]^+[AsF_6]^-$. Колебательные спектры этого соединения подтверждают нелинейное строение катиона (три полосы поглощения активны как в спектрах КР, так и в ИК-спектрах). $FBrO_2$ также может действовать как акцептор фторид-иона (например, от KF).

Трифторид-оксид брома F_3BrO получается по реакции $K[F_4BrO]$ со слабой льюисовской кислотой

$$K[F_4BrO] + [O_2]^+[AsF_6]^- \longrightarrow F_3BrO + KAsF_6 + O_2 + {}^1/_2F_2$$

$$K[F_4BrO] + HF \text{ (ж. безводн.)} \xrightarrow{-72\,°C} F_3BrO + KHF_2$$

Продукт реакции — белое твердое вещество, которое плавится при –5 °C, превращаясь в прозрачную жидкость, она лишь условно может считаться устойчивой при комнатной температуре и медленно разлагается, теряя кислород:

$$F_3BrO \longrightarrow BrF_3 + {}^1/_2O_2$$

Молекула имеет симметрию C_s (как и F_3ClO; рис. 17.26,*г*); вероятно, существует слабая межмолекулярная ассоциация — связывание $F_{ax}–Br\cdots F_{ax}$. Для F_3BrO характерны реакции с переносом фторид-иона, дающие такие соединения, как $[F_2BrO]^+[AsF_6]^-$, $[F_2BrO]^+[BF_4]^-$ и $K[F_4BrO]$, хотя последнее соединение удобнее получать независимым путем, например реакцией $KBrO_3$ с $KBrF_6$, рассмотренной выше, или прямым фторированием $K[F_2BrO_2]$:

$$K[F_2BrO_2] + F_2 \longrightarrow K[F_4BrO] + {}^1/_2O_2$$

Пербромилфторид $FBrO_3$ получают фторированием пербромат-иона с помощью AsF_5, SbF_5, BrF_5 или $[BrF_6]^+[AsF_6]^-$ в среде жидкого HF. Реакции протекают гладко и до конца при комнатной температуре.

$$KBrO_4 + 2AsF_5 + 3HF \longrightarrow FBrO_3 + [H_3O]^+[AsF_6]^- + KAsF_6$$

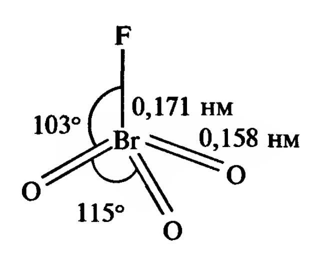


Рис. 17.27. Строение $FBrO_3$ по данным газовой электронографии

$$2KBrO_4 + BrF_5 + 2HF \longrightarrow 2FBrO_3 + FBrO_2 + 2KHF_2$$

$$KBrO_4 + [BrF_6]^+[AsF_6]^- \longrightarrow FBrO_3 + BrF_5 + {}^1/_2O_2 + KAsF_6$$

Пербромилфторид $FBrO_3$ — реакционноспособный газ, который конденсируется в бесцветную жидкость (т. кип. 2,4 °C), а затем застывает в белое твердое вещество (т. пл. ~–110 °C). Его молекула имеет ожидаемую симметрию C_{3v} (рис. 17.27). $FBrO_3$ медленно разлагается при комнатной температуре; в химическом отношении он более активен, чем $FClO_3$ и, в отличие от последнего, быстро реагирует с водой, растворами щелочей и даже со стеклом:

$$FBrO_3 + H_2O \longrightarrow BrO_4^- + HF + H^+$$

$$FBrO_3 + 2OH^- \longrightarrow BrO_4^- + F^- + H_2O$$

Для $FBrO_3$ не установлены реакции с переносом фторид-иона; видимо, такие реакции маловероятны (см. с. 222).

Фториды-оксиды иода

Речь пойдет о производные иода(V) — FIO_2 и F_3IO и иода(VII) — FIO_3, F_3IO_2 и F_5IO. Отметим, что, в отличие от хлора, соединение иода(III) FIO не получено, однако описан F_5IO (но не F_5ClO).

FIO_2 был получен как прямым фторированием I_2O_5 в безводном HF при комнатной температуре, так и термической дисмутацией F_3IO:

$$I_2O_5 + F_2 \xrightarrow{HF(ж),\ 20\,°C} 2\,FIO_2 + {}^1/_2O_2$$

$$2F_3IO \xrightarrow{110\,°C} FIO_2 + IF_5$$

В отличие от газообразного молекулярного $FClO_2$, FIO_2 — это бесцветный твердый полимер, который разлагается без плавления при нагревании выше 200 °C. Подобно другим фторидам-оксидам гало-

генов он легко подвергается гидролизу под действием щелочей, а также образует комплексы с фторид-ионом:

$$FIO_2 + 2OH^- \longrightarrow IO_3^- + F^- + H_2O$$

$$FIO_2 + KF \xrightarrow{HF} K^+[F_2IO_2]^-$$

Рентгеноструктурное исследование последнего комплекса показало, что анион имеет симметрию C_{2v} (как и аналогичный анион хлора) (рис. 17.28,*а*). Похожее строение и у нейтральной молекулы F_3IO, имеющей симметрию C_s (рис. 17.28,*б*).

F_3IO получен в виде бесцветных кристаллов при растворении I_2O_5 в кипящем IF_5 с последующим охлаждением смеси:

$$I_2O_5 + 3IF_5 \xrightarrow{105\,°C} 5F_3IO$$

Выше 110 °C он подвергается реакции перераспределения, образуя FIO_2 и IF_5, как уже было отмечено ранее.

Один из фторидов-оксидов иода(VII) FIO_3 был получен при действии F_2 на HIO_4 в среде жидкого HF. Это белое кристаллическое вещество, устойчивое в стеклянном сосуде, при нагревании разлагается с потерей кислорода:

$$FIO_3 \xrightarrow{100\,°C} FIO_2 + {}^1/_2O_2$$

В отличие от своего аналога $FClO_3$, FIO_3 образует аддукты с BF_3 и AsF_5, возможно, за счет передачи фторид-иона, приводящей к $[IO_3]^+[BF_4]^-$ и $[IO_3]^+[AsF_6]^-$; однако строение этих производных пока не установлено. Координационное число центрального атома I может повыситься. SO_3 восстанавливает IO_3F до IO_2SO_2F:

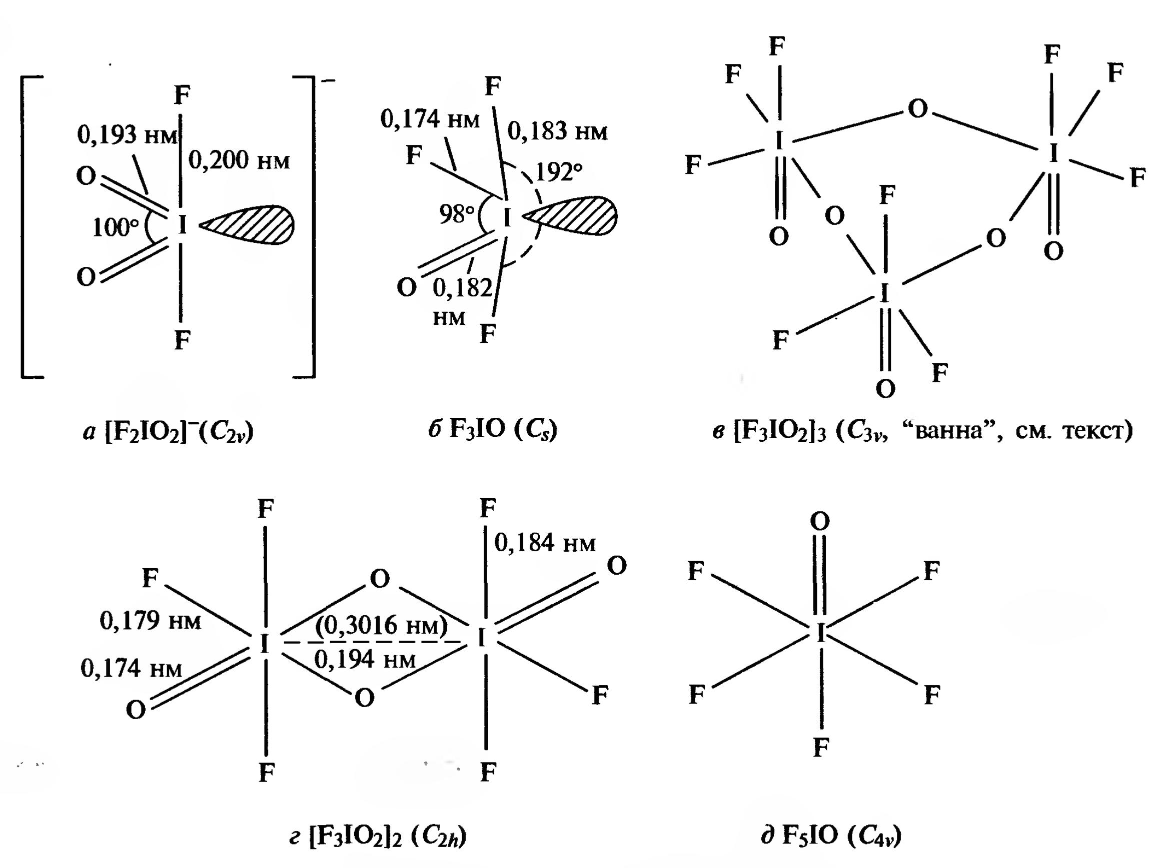
$$FIO_3 + SO_3 \longrightarrow IO_2SO_2F + O_2$$

Подобно $FClO_3$, FIO_3 реагирует с NH_3, но продукт этого взаимодействия пока изучен недостаточно.

F_3IO_2, впервые синтезированный в 1969 г., поставил перед учеными интересную структурную проблему. Это твердое вещество желтого цвета (т. пл. 41 °C) может быть получено частичным фторированием периодата с помощью фторсульфоновой кислоты:

$$Ba_3H_4(IO_6)_2 \xrightarrow{HSO_3F} [HIO_2F_4] \xrightarrow{SO_3} F_3IO_2$$

В отличие от мономерного F_3ClO_2 (с. 221) структура F_3IO_2 олигомерна не только в твердом состоянии, но также в газовой фазе и в растворе. Причина этого — известная склонность иода к повышению координационного числа до 6. Результаты спектроскопии ЯМР ^{19}F и спектры комбинационного рассеяния для F_3IO_2, растворенного в BrF_3



а $[F_2IO_2]^-(C_{2v})$ *б* F_3IO (C_s) *в* $[F_3IO_2]_3$ (C_{3v}, "ванна", см. текст)

г $[F_3IO_2]_2$ (C_{2h}) *д* F_5IO (C_{4v})

Рис. 17.28. Строение фторидов-оксидов иода

при –48 °С, позволяют сделать вывод о наличии *цис*-тримеров с кислородными мостиками, аксиальными концевыми атомами кислорода и конформацией «ванна» в целом (C_{3v}) (рис. 17.28,*в*) [150]. При нагревании раствора до 50 °С происходит быстрое взаимопревращение этой конформации и конформации «кресло» (C_s). Колебательные спектры вещества в газовой фазе при комнатной температуре показывают присутствие центросимметричного димера (рис. 17.28,*г*). При 100 °С наблюдается заметная диссоциация на мономеры, которая становится почти полной при 185 °С. Центросимметричный димер (рис. 17.28,*г*) также был обнаружен при рентгеноструктурном исследовании кристаллического вещества при –80 °С [151]. Изучены комплексы F_3IO_2 с AsF_5, SbF_5, NbF_5 и TaF_5 [152]: это полимерные соединения с кислородными мостиками и чередующимися группами $\{F_4IO_2\}$ и $\{F_4MO_2\}$. Например, кристаллическая структура комплекса с SbF_5 димерная (рис. 17.29,*а*) [153]. Сходный структурный мотив обнаружен для аддукта состава $F_3IO \cdot F_3IO_2$, который включает чередующиеся пяти- и шестикоординированные атомы иода (рис. 17.29,*б*) [154]; эту структуру можно рассматривать как циклический димер ионной пары $[F_2IO]^+[F_4IO_2]^-$. О подобном иод-кислородном полимерном катионе со смешаной степенью окисления, существующем в $[(IO_2)_3]^+HSO_4^-$, см. на с. 227.

В конце этого раздела рассмотрим пентафторидоксид иода F_5IO, который представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. 45 °С); он получается при взаимодействии IF_7 с водой, диоксидом кремния, стеклом или I_2O_5. Поскольку IOF_5 получают в водной среде, он не гидролизуется. Методы колебательной спектроскопии ЯМР ^{19}F указывают на 6-координационную геометрию с симметрией C_{4v} (рис. 17.28,*д*), (т.е. состояние I^{VII}), а не на структуру F_4I^VOF с КЧ иода, равным 5. Микроволновая спектроскопия дает для молекулярного дипольного момента значение 1,08 Д.

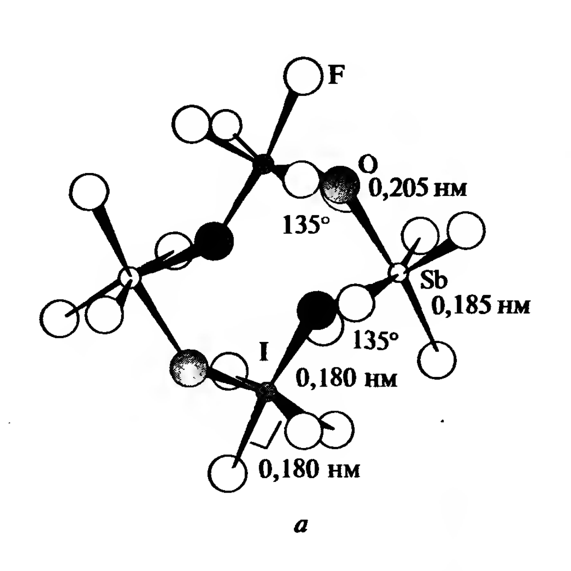
17.2.10. Галогенопроизводные оксокислот

Известны многочисленные соединения, в которых водородный атом оксокислоты замещен на атом галогена. Наример:

перхлораты галогенов(I)	$XOClO_3$	(X = F, Cl, Br, I)
фторосульфаты галогенов(I)	$XOSO_2F$	(X = F, Cl, Br, I)
нитраты галогенов(I)	$XONO_2$	(X = F, Cl, Br, I)

Кроме того, известны производные галогенов(III) — такие как $Br(NO_3)_3$, $I(NO_3)_3$, $Br(SO_3F)_3$ и $I(SO_3F)_3$, а также комплексы состава $M^I[X^I(NO_3)_2]$, $M^I[X^{III}(NO_3)_4]$, $M^I[X^{III}(SO_3F)_4]$ (X = Br, I). В общем термическая устойчивость этих соединений с ростом атомного номера галогена уменьшается. Свойства перхлоратов галогенов(I) приведены в табл. 17.25.

$FClO_4$ первоначально получен действием F_2 на концентрированную $HClO_4$, однако продукт реакции имеет ярко выраженную склонность взрываться при замораживании. Позднее [155] термическим разложением NF_4ClO_4 был получен высокочистый $FClO_4$; такие образцы можно успешно использовать в разных целях, в том числе многократно замораживать. Термическое разложение протекает двумя путями:



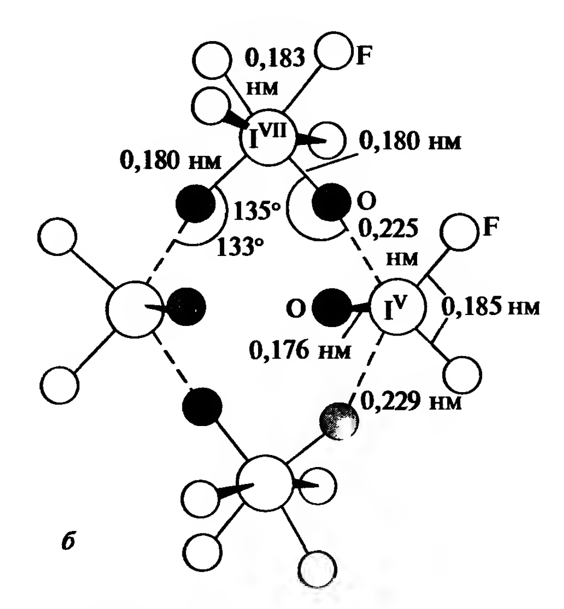


Рис. 17.29. Строение димерных аддуктов F_3IO_2

Таблица 17.25. Свойства перхлоратов галогенов (I)

Свойство	$FOClO_3$	$ClOClO_3$	$BrOClO_3$	$IOClO_3$
Цвет	Бесцветный	Светло-желтый	Красный	В чистом виде не получен
Т. пл., °C	−167,3	−117	< −78	
Т. кип., °C	−15,9	44,5	−	
Т. разлож., °C	~100	20	−20	

$$ClF + 2O_2 \longleftarrow FOClO_3 \longrightarrow FClO_2 + O_2$$

Он легко окисляет иодид-ионы: $FClO_4 + 2I^- \longrightarrow ClO_4^- + F^- + I_2$. Так же легко $FClO_4$ присоединяется по двойной связи во фторуглеродах, образуя перфторалкилперхлораты:

$$CF_2{=}CF_2 + FOClO_3 \xrightarrow{-45\,°C} CF_3CF_2OClO_3$$

$$CF_3CF{=}CF_2 + FOCl_3 \xrightarrow{-45\,°C} \underset{68\%}{CF_3CF_2CF_2OClO_3} + \underset{32\%}{CF_3CF(OClO_3)CF_3}$$

Образование изомеров в последней реакции обусловлено низкой полярностью связи F–O в $FOClO_3$. Перхлорат хлора получают низкотемпературной обменной реакцией:

$$MClO_4 + ClOSO_2F \xrightarrow{-45\,°C} ClOClO_3 + MSO_3F \quad (M = Cs,\ NO_2)$$

Аналогичное соединение брома может быть получено подобным способом при использовании $BrSO_3F$ при −20 °C или прямым бромированием $Cl(ClO_4)$ с помощью Br_2 при −45 °C. Оба соединения термически неустойчивы и чувствительны к удару. Например, $Cl(ClO_4)$ разлагается при легком нагревании преимущественно до Cl_2O_6 с небольшими примесями ClO_2, Cl_2 и O_2. Прямое иодирование $Cl(ClO_4)$ при −50 °C дает полимерное белое твердое вещество состава $I(ClO_4)_3$, а не $I(ClO_4)$; последнее соединение никогда не удавалось получить в чистом виде, а только в числе продуктов взаимодействия I_2 с $AgClO_4$ при −85 °C (прочие продукты реакции — $I(ClO_4)_3$, $Ag[I(ClO_4)_2)]$ и AgI).

Нитраты галогенов еще менее устойчивы, чем перхлораты; их получают действием $AgNO_3$ на спиртовой раствор галогена при низкой температуре. При введении избытка $AgNO_3$ бром и иод дают $X(NO_3)_3$. Возможны и многие другие способы синтеза, например реакция ClF с HNO_3 позволяет получить $Cl(NO_3)$ с 90%-ным выходом. Лучший способ получения этого соединения, вероятно, такой:

$$Cl_2O + N_2O_5 \xrightarrow{0\,°C} 2ClONO_2$$

Некоторые физические свойства нитратов галогенов приведены в табл. 17.26. Структуры FNO_3, и $Cl(NO_3)$ включают плоские фрагменты NO_3 с атомами галогена вне этой плоскости. $Cl(NO_3)$ применяется для получения из хлоридов металлов безводных нитратов, например $Ti(NO_3)_4$. Аналогичным образом ICl_3 при −30 °C дает $I(NO_3)_3$; $Cl(NO_3)$ и $I(NO_3)$ присоединяются по двойным связям C=C, например:

$$CH_2{=}CMe_2 + Cl{-}ONO_2 \xrightarrow{-78\,°C} ClCH_2C(Me_2)ONO_2$$

Изучены и некоторые другие химические свойства соединений, но общая картина одна: термическая неустойчивость, взрывоопасность, высокая реакционная способность, ведущая к сложным смесям продуктов.

Фторосульфаты галогенов относятся к наиболее устойчивым производным галогенов и оксокислот. $FOSO_2F$ получают прямой реакцией фтора и SO_3, а другие $X(SO_3F)$ получены прямым соединением галогенов с эквимолярным количеством дифторида пероксодисульфурила $S_2O_6F_2$ (т. 1, с. 594). При избытке $S_2O_6F_2$ бром и иод образуют $X(SO_3F)_3$. Другой способ получения $Cl(SO_3F)$ — прямая реакция ClF и SO_3, в то время как $Br(SO_3F)$ и $I(SO_3F)$ могут быть получены термическим разложением

Таблица 17.26. Некоторые свойства нитратов галогенов(I)

Свойство	$FONO_2$	$ClONO_2$	$BrONO_2$	$IONO_2$
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Желтый	Желтый
Т. пл., °C	−175	−107	−42	−
Т. кип., °C	−45,9	18	−	−
Т. разлож., °C	Комн. темпер.	Комн. темпер.	< 0	< 0
$\Delta H°_{обр}$ (газ, 298 K), кДж · моль$^{-1}$	+10,5	+29,2	−	−
$\Delta G°_{обр}$ (газ, 298 K), кДж · моль$^{-1}$	+73,5	+92,4	−	−

Таблица 17.27. Некоторые физические свойства фторосульфатов галогенов[a)]

Свойство	$FOSO_2F$	$ClOSO_2F$	$BrOSO_2F$	$IOSO_2F$
Цвет	Бесцветный	Желтый	Красно-коричневый	Черный
Состояние при комн. температуре	Газ	Жидкость	Жидкость	Твердое вещество
Т. пл., °С	−158,5	−84,3	−31,5	51,5
Т. кип., °С	−31,3	45,1	117,3	–

[a)] $Br(SO_3F)_3$ — светло-желтое твердое вещество (т. пл. 59 °С); $I(SO_3F)_3$ — светло-желтое твердое вещество (т. пл. 32 °С).

соответствующих $X(SO_3F)_3$. Фторосульфаты галогенов — термически неустойчивые, чувствительные к влаге, высокореакционноспособные соединения. Некоторые их физические свойства приведены в табл. 17.27. Колебательные спектры для $FOSO_2F$ и $ClOSO_2F$ указывают на молекулярную симметрию типа C_s, как и для фрагмента $HOSO_2F$:

$$F-O-S(=O)_2-F$$

Многое в химических свойствах фторосульфатов галогенов напоминает межгалогенные соединения (с. 171), а фторосульфатную группу во многих отношениях можно рассматривать как псевдогалоген (т. 1, с. 299). Имеются сведения о ионной автодиссоциации и реакциях, которые можно отнести к числу реакций обмена, присоединения, замещения и комплексообразования. Для фторосульфата иода это иллюстрируется следующей схемой [156]:

$$IF_3(OSO_2F)_2 \xleftarrow{FOSO_2F} I_2$$
$$I_2 \xrightarrow{S_2O_6F_2} IOSO_2F$$
$$I_3OSO_2F \underset{I_2}{\overset{S_2O_6F_2}{\rightleftharpoons}} IOSO_2F \xrightarrow[Cl_2]{} ICl_2OSO_2F$$
$$IOSO_2F \underset{I_2}{\overset{S_2O_6F_2}{\rightleftharpoons}} I(OSO_2F)_3$$
$$I(OSO_2F)_3 \xrightarrow{S_2O_6F_2 \mid KSO_3F} K[I(OSO_2F)_4]$$
$$KICl_4 \xrightarrow{S_2O_6F_2} K[I(OSO_2F)_4]$$

$BrOSO_2F$ также применяется для получения новых N-бромосульфонимидов, таких как $(CF_3SO_2)_2NBr$ [157]. Другие новые соединения включают $[I(SO_3F)_2]^+I^-$ [158] и поликатион, образованный атомами иода в степени окисления III и V в соединении $[(IO_2)_3]^+ \cdot HSO_4^-$ [159].

17.3. Химия астата [160, 161]

Все изотопы элемента номер 85 сильно радиоактивны и обладают очень короткими периодами полураспада (с. 145). Поэтому не могут быть получены весовые количества самого элемента или его соединений и исследованы их физические свойства. Химию этого элемента приходится изучать методами «следовых количеств» в предельно разбавленных растворах, а это влечет за собой опасность экспериментальных ошибок и соответственно — возможность ошибочных заключений. Тем не менее кое-что о свойствах этого элемента известно. Синтез элемента (с. 145), его нахождение в природе в качестве продукта редкой ветви радиоактивного распада ряда урана-235 (с. 146) и его атомные свойства (с. 150) уже были рассмотрены.

Химические свойства At удобнее всего изучать, используя изотоп ^{211}At ($t_{1/2} = 7{,}21$ ч). Этот изотоп получают путем бомбардировки α-частицами энергией в интервале 26–29 МэВ мишени из ^{209}Bi. Более высокие энергии приводят к образованию параллельно ^{210}At и ^{209}At, что осложняет последующий радиохимический анализ. Облучаемый Bi берут либо в виде металла, либо его оксида, а мишень должна охлаждаться, чтобы избежать испарения получаемого At. Затем астат извлекают нагреванием мишени до 300–600 °С (т.е. выше т. пл. Bi, равной 217 °С) в потоке N_2 с осаждением сублимированного элемента на охлажденном стеклянном пальце или холодном диске из платины. Водные растворы элемента могут быть получены промыванием холодного пальца или диска разбавленной HNO_3 или HCl. По другому способу облученную мишень можно растворить в хлорной кислоте, содержащей немного иода как носителя для астата;

висмут осаждают в виде фосфата, а водный раствор AtI используют как таковой или извлекают активную фракцию с помощью CCl_4 или $CHCl_3$.

Точно установлены пять степеней окисления At (–I, 0, +I, V, VII) и еще одна (III) предполагается. Стандартные окислительные потенциалы $E°$ (В), связывающие эти степени окисления в 0,1 М кислом растворе, таковы:

$$At^- \xleftarrow{+0,3} At(0) \xleftarrow{+1,0} HOAt \xleftarrow{+1,5} AtO_3^- \xleftarrow{>+1,6} AtO_4^-$$

Можно сравнить эти величины с данными для других галогенов (в 1 М кислоте) (с. 199). Примечательно, что At — единственный из галогенов, который в степенях окисления между 0 и V термодинамически устойчив по отношению к диспропорционированию, и монотонное изменение значений $E°(^1/_2X_2/X^-)$ и $E°(HOX/^1/_2X_2)$ продолжается до At.

Астатид-ион At^- (который соосаждается с AgI, TlI, PtI_2 или PdI_2) может быть получен из At(0) или AtI с помощью восстановителей средней силы, таких как Zn в кислой среде, SO_2, SO_3^{2-} в щелочной среде, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ или As^{III}. Обратное окисление до At(0) может быть достигнуто действием слабых окислителей — $[Fe(CN)_6]^{3-}$, As^V или разбавленной HNO_3. Окислители умеренной силы (например, Cl_2, Br_2, Fe^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, VO^{2+}) переводят астат в промежуточные степени окисления, наиболее вероятно, что это ионы AtO^- или At^+, которые не экстрагируются CCl_4. Сильные окислители (Ce^{IV}, $NaBiO_3$, $S_2O_8^{2-}$, IO_4^-) превращают At(0) непосредственно в AtO_3^- (соосаждается с $AgIO_3$, $Ba(IO_3)_2$ и т.п. и не экстрагируется CCl_4). Перастатат-ион AtO_4^- впервые был получен группой В.А. Халкина в СССР в 1970 г. с использованием твердого XeF_2 в горячем растворе NaOH при pH ~10. В кислых растворах он неустойчив и, например, полностью разлагается до AtO_3^- через 5–10 мин при pH 1 и 90 °C.

At(0) реагирует с галогенами X_2 с образованием межгалогенных частиц AtX, которые могут быть отделены экстракцией с помощью CCl_4, в то время как X^- дают полигалогенид-ионы AtX_2^-, которые не экстрагируются CCl_4, но извлекаются диизопропиловым эфиром. Константы образования различных тригалогенид-ионов приведены в табл. 17.28.

Зарождается и химия органических производных астата, но проблемы радиационного распада, разделения продуктов и идентификации их следового излучения, достаточно серьезные и для неорганических соединений астата, становятся еще острее в случае органических. Имеется два обзора на эту тему [162, 163]. Различные соединения типа RAt, $RAtCl_2$, R_2AtCl и $RAtO_2$ (R = фенил или *п*-толил) синтезированы с использованием иодсодержащих реагентов, меченых астатом, например:

$$Ph_2I \cdot I \xrightarrow{At^-} Ph_2IAt \xrightarrow{175\,°C} PhI + PhAt$$

$$PhI \xrightarrow{AtI} PhAt$$

$$PhI \xrightarrow[130-200\,°C]{At^-} PhAt$$

$$PhN_2Cl \xrightarrow{At^-} PhAt$$

$$PhAt \xrightarrow{Cl_2} PhAtCl_2 \begin{cases} \xrightarrow{HgPh_2} Ph_2AtCl \\ \xrightarrow[70-100°]{NaOCl} PhAtO_2 \end{cases}$$

Кроме того, реакции демеркуризации привели к широкому ряду весьма сложных органических соединений, включающему ароматические аминокислоты, стероиды, имидазолы и т.д., причем с хорошим выходом (на следовом уровне). Развитие этих исследований связано с надеждой на включение ^{211}At в биологически активные соединения, применимые в терапевтических целях.

Таблица 17.28. Константы образования тригалогенид-ионов при 25 °C

Реакция	*K*	Реакция	*K*
$Cl_2 + Cl^- \rightleftharpoons Cl_3^-$	0,12	**$AtI + Br^- \rightleftharpoons AtIBr^-$**	**120**
$Br_2 + Cl^- \rightleftharpoons Br_2Cl^-$	1,4	$ICl + Cl^- \rightleftharpoons ICl_2^-$	170
$I_2 + Cl^- \rightleftharpoons I_2Cl^-$	3	**$AtBr + Br^- \rightleftharpoons AtBr_2^-$**	**320**
$AtI + Cl^- \rightleftharpoons AtICl^-$	**9**	$IBr + Br^- \rightleftharpoons IBr_2^-$	440
$Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$	17	$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$	800
$IBr + Cl^- \rightleftharpoons IBrCl^-$	43	**$AtI + I^- \rightleftharpoons AtI_2^-$**	**2000**

Было показано, что астат превосходит радиоактивный иод по разрушающему действию на патологии щитовидной железы (с. 145), обусловленному локализованным действием излучаемых α-частиц с энергией 5,9 МэВ на расстоянии порядка 70 мкм в живых тканях, в то время как наименее активное β-излучение радио-иода действует на расстоянии до 2000 мкм. Однако малодоступность и высокая стоимость астата делают его широкое применение маловероятным.

Литература

1 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements,* 6th edn.. Journal of Chemical Education, Easton, 1956, Chap. 27, pp. 729–77. (Галогены.)

2 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 4th edn., Vol. 11, 1994. (Фтор, с. 241–267; неорганические соединения фтора, с. 267–466; органические соединения фтора, с. 467–729.)

3 R.E. Banks, D.W.A. Sharp, J.C. Tatlow (eds.), *Fluorine: the First Hundred years,* Elsevier, New York, 1987, 399 pp.

4 A.J. Finkel, Treatment of hydrogen fluoride injuries, *Adv. Fluorine Chem.*, **7**, 199–203 (1973).

5 G.L. Waldbott, A.W. Burgstahler, H.L. McKinney, *Fluoridation: The Great Dilemma,* Coronado Press, Lawrence, Kansas, 1978, 423 pp.

6 B. Hileman, Fluoridation of Water: A Special Report,. *Chem. and Eng. News,* August 1, 26–42 (1988). См. Также B. Hileman, *Chem. and Eng. News,* February 25, 6–7 (1991).

7 B. Martin, *Scientific Knowledge in Controversy: The Social Dynamics of the Fluoridation Debate,* State University of New York Press, Albany, N.Y. 1991, 256 pp.

8 J.S. Sconce, *Chlorine: Its Manufacture, Properties and Uses,* Reinhold, New York, 1962, 901 pp.

9 B. Hileman, *Chem. and Eng. News,* April 19, 11–20 (1993). См. также B. Hileman, J.R. Long, E.M. Kirschner, *Chem. and Eng. News,* November 21, 12–26 (1994).

10 Ветхий Завет, Иезекииль 27:7, 16.

11 D. Price, B. Iddon, B.J. Wakefield, *Bromine Compounds: Chemistry and Applications,* Elsevier, Amsterdam 1988, 422 pp.

12 E. Booth, *Chem. Ind. (Lond.),* **31**, 52—55 (1979).

13 H.C. Fielding, B.E. Lee, in R. Thompson (ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry,* pp. 149–167, Chemical Society Special Publication No. 31, 1977.

14 R.W. Purcell, The chlor-alkali industry, in ref. 13, pp. 106–133. A. Campbell, Chlorine and chlorination, *ibid.,* pp. 134–148.

15 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 4th edn., 1, 938–1025 (1991).

16 R.B. McDonald, W.R. Merriman, pp. 168–182 of ref. [13].

17 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 4th edn., Vol. 4 (1992), Bromine, pp. 536–560; Bromine compounds, pp. 560–589.

18 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 4th edn., Vol. 14 (1995), Iodine, Iodine compounds, pp. 709–737.

19 J. Berkowttz, A.C. Wahl, *Adv. Fluorine Chem.,* **7**, 147–174 (1973). A.A. Woolf, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.,* **24**, 1–55 (1981). J.J. Turner, *MTP International Review of Science: Inorganic Chemistry Series* 1, Vol. 3, pp. 253–291, Butterworths, London. 1972.

20 P. Politzer, Anomalous properties of fluorine, *J. Am. Chem. Soc.,* **91**, 6235–6237 (1969); Some anomalous properties of oxygen and nitrogen, *Inorg. Chem.,* **16**, 3350–3351 (1977).

21 M. F.A. Dove, D.B. Sowerby, in V. Gutmann (ed.), *Halogen Chemistry,* Vol. 1, pp. 41–132, Academic Press, London, 1967.

22 R.H. Herber (ed.), *Inorganic Isotopic Syntheses,* W.H. Benjamin, New York, 1962; Radio-chlorine (B.J. Masters), pp. 215–226; Iodine-131 (M. Kahn), pp. 227–242. См. также G. Angelini, M. Seperanza, C.-Y. Shiue, A.P. Wolf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 924–925 (1986) (О радиоактивном изотопе ^{18}F.)

23 A.J. Downs, C.J. Adams, in J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R.S. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry,* Vol. 2, pp. 1148-1161 (Isotopes), Pergamon Press, Oxford, 1973.

24 N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy,* pp. 462–82, Chapman & Hall, London, 1971. R.V. Parish, in G.J. Long (ed.), *Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry,* Vol. 2, Chap. 9, 391–428 (1987). Plenum Press, New York.

25 W.C. Dickenson, *Phys. Rev.,* **77**, 736–737 (1950). H.S. Gutowsky, C.J. Hoffman, *Phys. Rev.,* **80**, 110–111 (1950).

26 W.G. Proctor, F.C. Yu, *Phys. Rev.,* **77**, 716–717 (1950).

27 J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,* Vols. 1, 2, Pergamon Press, Oxford, 1966, Chap. 11, Fluorine-19, pp. 871–968.

28 C.J. Jameson, in J. Mason (ed.) *Multinuclear NMR,* Plenum Press, New York, 1987. Fluorine, pp. 437–446. См. также J.H. Clark, E.M. Goodman, D.K. Smith, S.J. Brown, J.M. Miller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 657–658 (1986).

29 *Annual Reports on NMR Spectroscopy,* Vol. 1 (1968) – Vol. 10b (1980) (Fluorine).

30 B. Lindman, S. Forsen, Chap. 13 in R.K. Harris, B.E. Mann (eds.), *NMR and the Periodic Table,* pp. 421–438, Academic Press, London, 1978. B. Lindman, S. Forsen, Physicochemical and biological applications, Vol. 12 of P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (eds.), *NMR Basic Principles, Progress and* Springer-Verlag, Berlin, 1976, 365 pp.

31 J.W. Akitt, in [28], The quadrupolar halides Cl, Br, I, pp. 447–461.

32 T.P. Das, E.L. Hahn, *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy,* Academic Press, New York, 1958, 223 pp. ЯКР-спектроскопия; E.A.C. Lucken, *Nuclear Quadrupole Coupling Constants,* Academic Press, London, 1969, 360 pp.

33 A.S. Balchin, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.,* **34**, 1948–1949 (1961).

34 См. [23], сс. 1196–1220.

35 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 4th Edn., Vol. 13, pp. 894–925 (1995).

36 T.C. Waddington, in V. Gutmann (ed.), *Main Group Elements: Group VII and Noble Gases,* MTP International Review of Science: Inorganic Chemistry Series 1, Vol. 3, pp. 85–125, Butterworths, London, 1972.

37 D. Mootz, *Angew. Chem. Int. Edn., Engl.,* **20**, 791 (1981). См. также J. Emsley, D.A. Johnson, *Polyhedron,* **5**, 1109–1110 (1986)

38 D. Mootz, D. Boenigk, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **544**, 159–166 (1987).

39 J. Emsley, M. Arif, P.A. Bates, M.B. Hurst-House, *J. Chem. Soc., Chem. Common.,* 738–739 (1989).

40 L.G. Sillén, A.E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes,* Special Publication No. 17, pp. 256–257, The

Chemical Society, London, 1964; *Supplement No. 1* (Special Publication No. 17), pp. 152–153 (1971). См. также P. McTigue, T.A. O'Donnell, B. Veritt, *Aust. J. Chem.*, **38**, 1797–1807 (1985).
41 H.H. Hyman, J.J. Katz, Chap. 2 in T.C. Waddington (ed.), *Nonaqueous Solvent Systems*, pp. 47–81, Academic Press. London, 1965.
42 M. Kilpatrick, J.G. Jones, Chap. 2 in J.J. Lagowski (ed.). *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, pp. 43–99, Vol. 2, Academic Press, New York, 1967.
43 T.A. O'Donnell, Chap. 25 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, pp. 1009–1106, Pergamon Press, Oxford, 1973.
44 R.J. Gillespie, J. Liang, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6053–6057 (1988).
45 M.E. Peach, T.C. Waddington, Chap. 3 in T.C. Waddington (ed.), *Nonaqueous Solvent Systems*, pp. 83–115, Academic Press, London, 1965.
46 F. Klanberg, Chap. 1 in J.J. Lagowski (ed.). *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Vol. 2, pp. 1–41, Academic Press, New York, 1967.
47 W. Kuchen, D. Mootz, H. Somberg, H. Wunderlich, H.-G. Wussow, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **17**, 869–870 (1978).
48 V. Gutmann (ed.). *Halogen Chemistry*, Academic Press, London, 1967; Vol. 1, 473 pp.; Vol. 2, 481 pp; Vol. 3, 471 pp.
49 R. Colton, J.H. Canterford, *Halides of the First Row Transition Elements*, Wiley, London, 1969, 579 pp.; *Halides of the Second and Third Row Transition Elements*, Wiley, London, 1968, 409 pp.
50 См. [43], сс. 1062–1106; [23], сс. 1232–1280.
51 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 2, 1987; с. 84–130.
52 B. Müller, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1081–1097 (1987).
53 *Синтезы неорганических соединений*. Под ред. У. Джолли. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 2, 1967; гл. 7, сс. 306–377. J. Lagow, L.J. Margrave, *Prog. Inorg. Chem.*, **26**, 161–210 (1979). M.R.C. Gerstenberger, A. Haas, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 647–667 (1981).
54 J. Portier, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **15**, 475–486 (1976).
55 R.D. Peacock, *Adv. Fluorine Chem.*, **7**, 113–145 (1973).
56 B. Zemva, K. Lutar, A. Jesih, W.J. Casteel, N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 346–347 (1989).
57 G.A. Olah, G.K.S. Prakash, R.D. Chambers (eds.). *Synthetic Fluorine Chemistry*, Wiley, Chichester, 1992, 416 pp.
58 A.J. Edwards, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **27**, 83–112 (1983).
59 P. Hagenmüller (ed.). *Inorganic Solid Fluorides*, Academic Press, N.Y., 1985, 628 pp.
60 J.F. Liebman, A. Greenberg, W.R. Dolbier (eds.), *Fluorine-containing Molecules: Structure, Reactivity, Synthesis and Applications*, VCH Publishers, N.Y. 1988, 350 pp.
61 A.E. Comyns (ed.), *Fluoride Glasses*, Wiley, Chichester, 1989, 219 pp.
62 J.S. Thrasher, S.H. Strauss (eds.) *Inorganic Fluorine Chemistry Towards the 21st Century*, ACS Symposium Series, **555**, 1994, 437 pp.
63 K.O. Christe, *Inorg. Chem.*, **25**, 3721–3722 (1986). См. также *Chem. And Eng. News*, March 2, pp. 4–5 (1987).
64 T.L. Weeding, W.S. Veeman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 946–948 (1989).
65 См. [23], сс. 1476–1563. См. также D.M. Martin, R. Rousson, J.M. Weulersse, in J.J. Lagowski (ed.), *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Chap. 3, pp. 157–195, Academic Press, New York, 1978.
66 A.I. Popov, Chap. 2, in V. Gutmann (ed.), *MTP International Review of Science: Inorganic Chemistry Series 1*, Vol. 3, pp. 53–84, Butterworths, London, 1972.
67 K.O. Christe, *IUPAC Additional Publication 24th Int. Congr. Pure Appl. Chem.*, Hamburg, 1973, Vol. 4. *Compounds of Non-Metals*, pp. 115–141, Butterworths, London, 1974.
68 R.J. Richards, R.W. Davis, M.C.L. Gerry, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 915–916 (1980).
69 K. Gholivand, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **550**, 27–34 (1987).
70 K. Dehnicke, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 507–514 (1979).
71 F.W. Bennett, A.G. Sharpe, *J. Chem. Soc.*, 1383–1384 (1950).
72 S. Rozen, M. Brand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 752–753 (1987).
73 L. Stein, in V. Gutmann (ed.), *Halogen Chemistry*, Vol. 1, pp. 133–224, Academic Press, London, 1967.
74 J.D. Donohue, *Acta Cryst.*, **18**, 1018–1021 (1965).
75 C.J. Adams, *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, **10**, 831–835 (1974).
76 См. [23], сс. 1534–1563 (полигалогенид-ионы) (и ссылки из этой публикации).
77 F.A. Cotton, G.E. Lewis, W. Schwotzer, *Inorg. Chem.*, **25**, 3528–3529 (1986).
78 P.K. Hon, T. C.M. Mak, J. Trotter, *Inorg. Chem.*, **18**, 2916–2917 (1979) (и ссылки из этой статьи).
79 F.H. Herstein, M. Kapon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 677–678 (1975).
80 E. Dubler, L. Linowsky, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 2604–2609 (1978).
81 A. Rabenau, H. Schulz, W. Stoeger, *Naturwissenschaften*, **63**, 245 (1976).
82 N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, pp. 462–482, Chapman & Hall, London, 1971.
83 T.J. Emge, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 695–702 (1986).
84 J. Shamir, *Struct. Bonding*, **37**, 141–210 (1979).
85 T. Birchall, R.D. Meyers, *Inorg. Chem.*, **21**, 213–217 (1982).
86 T. Birchall, R.D. Meyers, *Inorg. Chem.*, **20**, 2207–2210 (1981).
87 B.D. Joshi, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1714–1717 (1979) (и ссылки из этой работы).
88 A.J. Edwards, K.O. Christe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 175–177 (1976)
89 R.J. Gillespie, J. Passmore, *Adv. Inorg. Chem. Rodiochem.*, **17**, 49–87 (1975).
90 W.W. Wilson, R.C. Thompson, F. Aubke, *Inorg. Chem.*, **19**, 1489–1493 (1980).
91 K.C. Lee, F. Aubke, *Inorg. Chem.*, **19**, 119–122 (1980).
92 J. Passmore, G. Sutherland, P.S. White, *Inorg. Chem.*, **20**, 2169–2171 (1981).
93 K.O. Christe, R. Bau, D. Zhao, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **593**, 46–60 (1991).
94 H. Hartl, J. Nowicki, R. Minkwitz, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **30**, 328–329 (1991). См. также K.O. Christe, D.A. Dixon, R. Minkwitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **612**, 51–55 (1992).
95 A. Apblett, F. Grein, J.P. Johnson, J. Passmore, P.S. White, *Inorg. Chem.*, **25**, 422–426 (1986).
96 C. Chung, G.H. Cady, *Inorg. Chem.*, **11**, 2528–2531 (1972).
97 См. [23], сс. 1361–1386. (Оксиды галогенов.)
98 J.A. Wojtowicz, Dichlorine monoxide, hypochlorous acid and hypochlorites. *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Wiley, New York, 1993, Vol. 5, pp. 932–

968. J.J. Kaczur, D.W. Cawlfield, Chlorine dioxide, chlorous acid and chlorites, *ibid.*, pp. 968–991.
99 A. Simon, H. Borrmann, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1339–1341 (1988).
100 K.M. Tobias, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **550**, 16–26 (1987).
101 J.J. Renard, H.I. Bolker, *Chem. Revs.*, **76**, 487–505 (1976)
102 W.J. Masschelein, *Chlorine Dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds,* Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 1979, 190 pp. J. Katz (ed.), *Ozone and Chlorine Dioxide Technology for Disinfection of Drinking Water,* Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1980, 659 pp.
103 R.J. Donovan, *Educ. in Chem.*, **15**, 110–113 (1978). B.A. Thrush, *Endeavour* (New Series), **1**, 3–6 (1977) (и ссылки из этой статьи).
104 M.J. Molina, F.S. Rowland, *Nature,* **249**, 810–812 (1974).
105 F.S. Rowland, M.J. Molina, *Chem. & Eng. News,* August 15, 8–13 (1994).
106 M.J. Molina, L.T. Molina, Chap. 2 in D.A. Dunnette, R.J. O'Brien (eds.). *The Science of Global Change: The Impact of Human Activities on the Environment,* ACS Symposium Series, **483**, 24–35 (1992).
107 R.P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres,* (2nd. edn.), Oxford University Press, Oxford, 1991, 456 pp.
108 P.S. Zurer, *Chem. & Eng. News,* May 24, 8–18 (1993). См. также P.S. Zurer, *Chem. & Eng News,* Jan. 2, 30–32 (1989), Mar. 6, 29–31 (1989).
109 W. Levason, J.S. Ogden, M.D. Spicer, N.A. Young, *J. Am. Chem. Soc.,* **112**, 1019–1022 (1990).
110 T.R. Gilson, W. Levason, J.S. Ogden, M.D. Spicer, N.A. Young, *J. Am. Chem. Soc.,* **114**, 5469–5470 (1992).
111 R. Kuschel, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **32**, 1632–1633 (1993).
112 G. Maier, A. Bothur, Z *Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 743–746 (1995).
113 K. Selte, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1912–1924 (1970).
114 L. Turowsky, K. Seppelt, Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **602**, 79–87 (1991) (и ссылки из этой работы).
115 См. [23]: Химические свойства галогенов, окислительно-восстановительные свойства в водных растворах, с. 1188–1195; оксокислоты галогенов и их соли, с. 1396–1465.
116 E.H. Appelman, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 113–117 (1973).
117 W. Poll, G. Pawelke, D. Mootz, E.H. Appelman, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **27**, 392–393 (1988).
118 E.H. Appelman, R.C. Thompson, *J.* Am. *Chem. Soc.,* **106**, 4167–4172 (1984).
119 G. Gordon, R.G. Kieffer, D.H. Rosenblatt, *Progr. Inorg. Chem.*, **15**, 201–286 (1972). Первая часть этого обзора посвящена химии водных растворов хлористой кислоты и хлоритов.
120 F. Solymosi, *Structure and Stability of Salts of the Halogen Oxyacids in the Solid Phase,* Wiley, UK, 1978, 468 pp.
121 См. [23], сс. 1418–1435, Оксокислоты галогенов(V) и галогенаты.
122 S.K. Mendiratta, B.L. Duncan, Chloric acid and chlorates, *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 4th edn., Vol. 5, pp. 998–1016, Wiley, New York, 1993.
123 R.J. Field, E. Körös, R.M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.,* **94**, 8649–8664 (1972).
124 R.M. Noyes, *J. Phys. Chem.,* **94**, 4404–4412 (1990).
125 S.K. Scott, *Oscillations, Waves and Chaos in Chemical Kinetics,* Oxford Univ. Press, Oxford, 1994, 96 pp.
126 См. [23], с. 1435–1460. Оксокислоты галогенов(VII) и пергалогенаты.
127 F. Solymosi, *Structure and Stability of Salts of the Halogen Oxyacids in the Solid Phase,* Wiley, UK, 1978, 468 pp.
128 A.A. Schilt, *Perchloric Acid and Perchlorates,* Northern Illinois University Press, 1979, 189 pp.
129 R.J. Seltzer, *Chem. & Eng. News,* August 8, 7–15 (1988).
130 P. Pauling, G.B. Robertson, G.A. Rodley, *Nature,* **207**, 73–74 (1965).
131 F.A. Cotton, D.L. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.,* **87**, 4189–4190 (1965).
132 D.L. Hughes, C.L. Mortimer, M.R. Truter, *Acta Cryst.,* **B34**, 800–807 (1978). *Inorg. Chim. Acta,* **29**, 43–55 (1978).
133 R.C. Elder, M.J. Heeg, E. Deutsch, *Inorg. Chem.,* **17**, 427–431 (1978). C. Belin, M. Chaabouni, J.-L. Pascal, J. Potier, J. Roziere, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 105–106 (1980).
134 M. Ciampolini, N. Nardi, R. Cini, S. Mangani, P. Orioli, *J. Chem.* Soc., *Dalton Trans.,* 1983–1986 (1979).
135 F. Madaule-Aubry, G.M. Brown, *Acta Cryst.,* **B24**, 745–753 (1968). F. Bigoli, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Cryst. Struct. Comm.,* **4**, 123–126 (1976). E.A. Hall Griffith, E.L. Amma, *J. Am. Chem. Soc,* **93**, 3167–3172 (1971).
136 H. Milburn, M.R. Truter, B.L. Vickery, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* 841–846 (1974).
137 M. Fourati, M. Chaabouni, C.H. Belin, M. Charbonnel, J.-L. Pascal, J. Potier, *Inorg. Chem.,* **25**, 1386–1390 (1986).
138 D.A. House, P.J. Steel, A.A. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1575–1576 (1987).
139 I.F. Taylor, E.A. Hall, E.L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.,* **91**, 5745–5749 (1969).
140 F. Madaule-Aubry, W.R. Busing, G.M. Brown, Acta *Cryst.,* **B24**, 754–760 (1968).
141 E.H. Appelman, *J. Am. Chem. Soc.,* **90**, 1900–1901 (1968); *Inorg. Chem.,* **8**, 223–227 (1969).
142 E.H. Appelman, *Inorg. Synth.,* **13**, 1–9 (1972).
143 F. Schreiner, D.W. Osborne, A.V. Pocius, E.H. Appelman, *Inorg. Chem.,* **9**, 2320–2324 (1970).
144 E.H. Appelman, U.K. Kläning, R.C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.,* **101**, 929–934 (1979).
145 H. Siebert, U. Woerner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.,* **398**, 193–197 (1973).
146 См. [23], сс. 1386–1396. Оксофториды галогенов.
147 K.O. Christe, C.J. Schack, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.,* **18**, 319–398 (1976).
148 H. Oberhammer, K.O. Christe, *Inorg. Chem.,* **21**, 273–275 (1982).
149 R.J. Gillespie, P.H. Spekkens, *Israel J. Chem.,* **17**, 11–19 (1978). R. Bougon, T.B. Huy, P. Charpin, R.J. Gillespie, P.H. Spekkens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* 6–12 (1979).
150 R.J. Gillespie, J.P. Krasznai, *Inorg. Chem.,* **15**, 1251–1256 (1976).
151 L.E. Smart, *J. Chem. Soc,. Chem. Commun.,* 519–520 (1977).
152 R.J. Gillespie, J.P. Krasznai, *Inorg. Chem.,* **16**, 1384–1392 (1977).
153 A.J. Edwards, A. A.K. Hana, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* 1734–1736 (1980).
154 R.J. Gillespie, J.P. Krasznai, D.R. Slim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* 481–483 (1980).
155 C.J. Schack, K.O. Christe, *Inorg. Chem.,* **18**, 2619–2620 (1979). О колебательных спектрах, термодинамических свойствах,

подтверждении симметрии C_s — см. K.O. Christe, E.C. Curtis, *Inorg. Chem.*, **21**, 2938–2945 (1982).
156 См. [23[, с. 1466-1475. Галогенопроизводные оксокислот.
157 S. Singh и D.D. DesMarteau, *Inorg. Chem.*, **25**, 4596–4597 (1986).
158 M.J. Collins, G. Dénès, R.J. Gillespie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1296–1297 (1984).
159 A. Rehr, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **608**, 159–165 (1992).
160 E.H. Appelman, Astatine, Chap. 6 in *MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry*, Series 1. Vol. 3, *Main Group Elements, Group VII and Noble Gases*, pp. 181–198, Butterworths, London, 1972; см. также [23], pp. 1573–1594, Astatine.
161 T.J. Ruth, M. Dombsky, J.M. D'Auria, T.E. Ward, *Radiochemistry of Astatine*, US Dept. of Energy, Nuclear Science Series NAS-NS-3064 (DE 880 15386), Washington, DC, 1988, 80 pp.
162 K. Berei, L. Vasaros, The Organic Chemistry of Astatine, in S. Patai, Z. Rappaport (eds.), *The Chemistry of Organic Functional Groups*, Wiley, New York, 1983.
163 H.H. Coenen, S.M. Moerlein, G. Stöcklin, *Radiochem. Acta*, **34**, 47–68 (1983).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

18 Благородные газы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон

18.1. Введение

В 1785 г. Г. Кавендиш в своей классической работе о составе воздуха (т. 1, с. 382) отметил, что после многократного искрового разряда в образце воздуха, обогащенного O_2, остается небольшой остаток газа, который невозможно удалить химическими средствами и который он оценил с удивительной точностью как «не более чем 1/120 часть от общего объема». Он не смог более точно охарактеризовать этот компонент воздуха, так что своей идентификации как элемента аргон должен был ждать более столетия. Первым был открыт гелий; этот элемент уникален тем, что он единственный был обнаружен сначала вне нашей планеты, а потом на Земле. Во время солнечного затмения 18 августа 1868 г. в спектре хромосферы Солнца была обнаружена новая желтая линия, близкая к D-линии натрия. Это заставило Дж. Н. Локьера (основавшего в 1869 г. журнал «*Nature*») и Э. Франкланда предположить существование нового химического элемента, который соответственно они назвали гелием (греч. ηλιος — солнце). Ту же линию наблюдал Л. Пальмиери в 1881 г. в спектре вулканических газов, исходящих из горы Везувий, а У. Рамзай окончательно подтвердил [1] наличие гелия на Земле в ходе активного исследования атмосферных газов, которое привело к открытию новой группы в периодической системе. Эта работа, начатая по инициативе лорда Рэлея, была отмечена в 1904 г. присуждением Нобелевской премии по химии и физике Рамзаю и Рэлею соответственно.

Чтобы проверить гипотезу Праута (о том, что атомные массы всех элементов кратны атомной массе водорода), Рэлей провел тщательные измерения плотности распространенных газов и, к своему удивлению, обнаружил, что плотность азота, полученного из воздуха путем удаления O_2, CO_2 и H_2O, на 0,5% выше, чем плотность азота, полученного химическим путем из аммиака. Затем Рамзай обработал «атмосферный азот» магнием при высокой температуре ($3Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$) и получил небольшой остаток одноатомного газа [1)] большей плотности, который он определил как новый элемент и назвал *аргоном* (от греч. αργον — бездеятельный или ленивый) по причине его химической инертности. Эти выводы были опубликованы в общей статье ученых [*Proc. R. Soc.*, **57**, 265 (1895)]. К сожалению, в периодической системе (т. 1, с. 28) не было места для нового нереакционноспособного элемента, и это привело к смелому предложению Рамзая о возможности существования целой новой группы элементов. К 1898 г. Рамзай и М.У. Траверс, используя низкотемпературную перегонку сжиженного воздуха (который только недавно стал доступен для исследования), выделили и охарактеризовали спектроскопически три следующих новых элемента: криптон (от греч. κρυπτον — скрытый, спрятанный), неон (от греч. νεον — новый) и ксенон (от греч. ξενον — странный).

В 1895 г. Рамзай также идентифицировал гелий как газ, ранее найденный в газовых включениях минералов урана и ошибочно принятый за азот. Пятью годами позднее Рамзай вместе с Траверсом выделили гелий из образцов атмосферного неона.

[1)] Относительная молекулярная масса была получена путем измерения плотности, но, чтобы определить, действительно ли газ одноатомный и его молекулярная и атомная массы идентичны, было необходимо измерить скорость звука в данном газе и вычислить на ее основе соотношение удельных теплоемкостей: кинетическая теория предсказывает, что $C_p/C_v = 1{,}67$ для одноатомных и 1,40 для двухатомных газов.

Элемент номер 86, последний член этой группы — короткоживущий радиоактивный элемент, первоначально известный как «эманация радия» или «нитон», или как радон, «торон», «актинон» в зависимости от того, в каком радиоактивном ряду он получается (т.е. какой это изотоп). Первыми его получили и исследовали в 1902 г. Э. Резерфорд и Ф. Содди, сейчас он известен всем как радон («из радия» и в соответствии с наименованиями благородных газов с суффиксом «он», от лат. *radius* — луч).

Когда существование новой группы элементов было окончательно установлено, оказалось, что она не только занимает подходящее место, но фактически улучшает периодическую систему, так как становится естественной границей между высокоэлектроотрицательными галогенами и высокоэлектроположительными щелочными металлами. Перечисленные элементы получили название «инертные газы» и составили нулевую группу, хотя А. фон Антропофф предположил, что их максимальная валентность может быть равна восьми и поместил их в группу VIIIB. Их также называли «редкие газы», однако, поскольку легкие элементы этой группы нет причины считать редкими, а тяжелые нельзя считать полностью инертными, наиболее подходящее название для них — «благородные газы». В последние тридцать лет повсюду используется именно это название, и их относят к 18-й группе периодической системы.

Инертность благородных газов обусловила их ключевую позицию в электронной теории валентности, разработанной Дж.Н. Льюисом (1916 г.) и У. Косселем (1916 г.), понятие «стабильный октет» было принято в качестве основного критерия образования связи между двумя атомами (т. 1, с. 28). То обстоятельство, что благородные газы одноатомны и неполярны, приближает их к идеальному газу и порождает непроходящий интерес к их физическим свойствам.

18.2. Элементы

18.2.1. Распространение, получение и применение [2, 3]

Гелий — второй по распространенности элемент во Вселенной (76% H, 23% He), он получается в результате синтеза из водорода (т. 1, с. 17), но он чересчур легкий, чтобы его удерживало гравитационное поле Земли. Поэтому весь первоначальный запас гелия был нашей планетой утерян, и в настоящее время земной гелий, как и аргон, — продукт радиоактивного распада (^{4}He образуется при α-распаде тяжелых элементов, ^{40}Ar — при электронном захвате изотопа ^{40}K (т. 1, с. 26)).

Благородные газы составляют около 1% земной атмосферы, причем главный компонент — аргон. Меньшие количества этих элементов находятся в виде включений в вулканических (магматических) породах, однако атмосфера служит главным промышленным источником Ne, Ar, Kr и Xe, которые извлекают в качестве побочных продуктов при сжижении и разделении воздуха (т. 1, с. 564). Некоторое количество аргона получают в производстве синтетического аммиака, где он накапливается на выходе как примесь в сырье — смеси N_2 и H_2. Мировое производство Ar в 1975 г. составило 700 000 т; его применяют главным образом в качестве инертной газовой среды при высокотемпературных металлургических процессах и в меньшем количестве — для заполнения ламп накаливания. К 1993 г. производство значительно выросло, и только в одних США составило 716 000 т ($427 \cdot 10^6$ м^3). Вместе с Ne, Kr и Xe, которые получают в значительно меньших количествах, Ar также используют в разрядных трубках (так называемые «неоновые огни» рекламы) — получаемый цвет трубки зависит от того, какой состав имеет смесь газов. Благородные газы также используются в флуоресцентных трубках, хотя в этом случае цвет зависит не от газа, наполняющего трубку, а от фосфóра, покрывающего изнутри стенки трубки. Еще одна важная область применения — лазеры, хотя по сравнению с другими областями применения количество газа, который здесь используется, незначительно.

Содержание гелия в атмосфере в пять раз больше, чем криптона, и в 60 раз больше, чем ксенона (см. табл. 18.1), однако его извлечение из этого источника экономически менее эффективно, чем получение из природного газа — при условии, что он содержит более 0,4% гелия. Такая концентрация гелия в природном газе встречается, например, в США (известны месторождения газа, где содержание гелия выше 7%) и в восточной Европе (главным образом в Польше). В 1993 г. в США было получено около $99 \cdot 10^6$ м^3 (16 800 т) He. Первоначальное применение He как негорючего газа для наполнения аэростатов (его подъемная сила составляет приблизительно 1 кг/м^3) потеряло свое значение, хотя его все еще используют для метеорологических зондов. Гелий применяется в качестве криогенной жидкости для поддержания температур порядка 4,2 K и ниже (на эти цели идет

Таблица 18.1. Некоторые свойства благородных газов

Свойство	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Атомный номер	2	10	18	36	54	86
Число природных изотопов	2	3[а)]	3	6	9	(1)
Атомная масса	4,002602(2)	20,1797(6)	39,948(1)	83,80(1)	131,29(2)	(222) [б)]
Содержание в сухом воздухе, об.%	$5{,}24 \cdot 10^{-4}$	$1{,}821 \cdot 10^{-3}$	$9{,}34 \cdot 10^{-1}$	$1{,}14 \cdot 10^{-4}$	$8{,}7 \cdot 10^{-6}$	Переменное, следы [в)]
Содержание в магматических породах, мас.%	$3 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-6}$	—	—	$1{,}7 \cdot 10^{-14}$
Электронная конфигурация внешнего уровня	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^6$
Первая энергия ионизации, $кДж \cdot моль^{-1}$	2372	2080	1520	1351	1170	1037
Т. кип., K	4,215	27,09	87,28	119,80	165,03	211
°C	−268,93	−246,06	−185,86	−153,35	−108,13	−62
Т. пл., K	— [г)]	24,56/	83,80/	115,76/	161,37/	202/
°C	—	−248,61	−189,37	−157,20	−111,80	−71
$\Delta H^\circ_{исп}$, $кДж \cdot моль^{-1}$	0,08	1,74	6,52	9,05	12,65	18,1
Плотность при н.у., $мг \cdot см^{-3}$	0,17850	0,89994	1,7838	3,7493	5,8971	9,73
Теплопроводность при 0 °C, $Дж \cdot с^{-1} \cdot м^{-1} \cdot K^{-1}$	0,1418	0,0461	0,0169	0,00874	0,00506	
Растворимость в воде (20 °C), $см^3 \cdot кг^{-1}$	8,61	10,5	33,6	59,4	108,1	230

[а)] В пионерских работах Дж. Томсона и Ф. Астона по масс-спектрометрии неон был первым нерадиоактивным элементом, для которого были обнаружены разные изотопы.

[б)] Относительная атомная масса этого нуклида 222,0176.

[в)] Среднее значение $\sim 6 \cdot 10^{-18}$%.

[г)] Жидкий гелий — это единственная жидкость, которая не может быть заморожена одним только понижением температуры, требуется также действие давления. Это также единственное вещество, у которого отсутствует «тройная точка» — сочетание условий (температуры и давления), при которых сосуществуют и находятся в равновесии твердая, жидкая и газообразная фазы.

30% получаемого He); 2/3 этого количества расходуется на спектрометры и томографы ЯМР. Другие важные области применения — электродуговая сварка (21%), герметизация и очистка (11%). Выбор между Ar и He для этих целей определяется стоимостью газа и везде, кроме США, обычно предпочитают использовать аргон. Небольшие по объему, но важные области применения гелия таковы:

а) для замены N_2 в искусственных газовых смесях для дыхания на большой глубине (низкая растворимость гелия в крови сводит к минимуму газовыделение, которое происходит в случае азота, когда водолаз проходит декомпрессию, и иногда приводит к смертельному исходу);
б) как рабочая среда в детекторах утечки газа;
в) как теплоноситель в системе охлаждения высокотемпературных ядерных реакторов (с. 575);
г) как газ-носитель в газожидкостной хроматографии;
д) для деаэрации растворов и вообще как инертный разбавитель или инертная атмосфера.

Другие благородные газы существенно дороже, поэтому их применение ограничено только узкоспециальными областями. Радон использовали в лечении раковых заболеваний и в качестве источника радиоактивности в дефектоскопии металлического литья, однако из-за короткого периода полураспада (3,824 сут) его вытеснили другие материалы. То небольшое количество радона, которое требуется в практике, получают как продукт распада ^{226}Ra (1 г которого в течение 30 сут дает 0,64 $см^3$ радона).

18.2.2. Атомные и физические свойства элементов [2–4]

Некоторые наиболее важные свойства элементов приведены в табл. 18.1. Низкая точность опреде-

ления атомной массы Kr и Xe отражает распространение в природе нескольких изотопов этих элементов. Однако в случае He (и, в меньшей степени, Ar) преобладает один изотоп (^{4}He — 99,999 863%; ^{40}Ar — 99,600%), и достигается значительно бóльшая точность. Преобладание в природе изотопа ^{40}Ar, обусловливает инверсию порядка изменения атомной массы для Ar и K в периодической системе, и расположение аргона перед калием было окончательно принято только тогда, когда выяснилось, что исходя из атомной массы гелия, его следует поместить перед литием. Второй изотоп гелия ^{3}He стал доступен в заметных количествах только с 1950-х гг., когда он начал накапливаться как продукт β-распада трития, используемого в термоядерном оружии.

Все элементы этой группы имеют устойчивые электронные конфигурации ($1s^2$ или ns^2np^6) и при нормальных условиях представляют собой бесцветные одноатомные газы без вкуса и запаха. Неполярная сферическая природа их атомов обусловливает физические свойства, которые последовательно меняются в соответствии с атомным номером. Между атомами действует только слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие. Оно усиливается с возрастанием поляризуемости атомов и уменьшением энергии ионизации (влияние обоих факторов увеличивает межатомное взаимодействие с ростом атомного номера). Наиболее ярко это иллюстрирует энтальпия испарения, которая служит мерой энергии, необходимой для преодоления межмолекулярного взаимодействия; энтальпия испарения при переходе от гелия к радону меняется более чем в 200 раз. Однако значения $\Delta H^\circ_{исп}$ во всех случаях малы, а температуры кипения низкие для всех благородных газов, причем у гелия — самая низкая из всех веществ.

Стабильность электронных оболочек подтверждается тем, что каждый элемент данной группы имеет наивысшую энергию ионизации в своем периоде, хотя ее значение уменьшается вниз по группе из-за увеличения размера атомов. Для более тяжелых элементов она даже меньше, чем для элементов первого периода, таких как кислород и фтор, что проявляется в реакционной способности благородных газов, которая обсуждается в следующем разделе. Ядерные свойства (особенно это касается ксенона) используются в ЯМР [5] и мёссбауэровской спектроскопии [6] (с. 241). Следует также отметить опасность для здоровья, которую представляет существующий в природной среде радиоактивный радон [7].

Будучи первым элементом группы благородных газов, гелий, конечно, обладает рядом уникальных свойств. Среди них — удивительный переход от так называемого гелия-I к гелию-II, который происходит вблизи 2,2 K (температура так называемой «λ-точки»), когда жидкий He (точнее ^{4}He, так как ^{3}He не ведет себя подобным образом вплоть до 1–3 милликельвин) охлаждается при вакуумировании. Переход ясно виден — внезапное прекращение турбулентного кипения, хотя испарение продолжается. He-I — обычная жидкость, однако при переходе резко возрастают ее удельная теплоемкость (в 10 раз) и теплопроводность (в 10^6 раз), а вязкость, которую измеряют по течению через тонкий капилляр, становится практически нулевой (отсюда термин «сверхтекучесть»). He-II также имеет удивительную способность покрывать все твердые поверхности, которые с ним соприкасаются, пленкой толщиной в несколько сотен атомов, если они находятся ниже λ-точки. Это можно наглядно продемонстрировать, опуская дно подходящего контейнера в ванну с He-II. Стоит только охладить сосуд, и жидкий гелий практически без трения течет вверх, через края контейнера, вплоть до того момента, когда его уровень внутри и снаружи не станет одинаковым. Это явление, очевидно, является результатом квантовых эффектов на макроскопическом уровне, а He-II, как полагают, состоит из двух компонентов: истинно сверхтекучей жидкости с нулевыми вязкостью и энтропией и нормальной жидкости; причем, доля первой в смеси растет до 1 при абсолютном нуле. До сих пор достаточно полного и удовлетворительного объяснения этого явления не найдено.

Наконец, следует отметить практически важное свойство — способность благородных газов, особенно гелия, диффундировать сквозь многие материалы, обычно используемые в лаборатории. Резина и поливинилхлорид — обычные примеры таких материалов, но гелий проходит даже сквозь стекло, так что стеклянные сосуды Дьюара не могут быть использованы в криоскопических опытах с жидким гелием.

18.3. Химические свойства благородных газов [8–12]

Открытие благородных газов стало прямым результатом их нереакционноспособной природы, и первые безуспешные попытки вызвать химические реакции укрепили мнение об инертности элементов. Тем не менее предпринимались попытки за-

ставить реагировать тяжелые благородные газы, и в 1933 г. Лайнус Полинг, исходя из значений ионных радиусов, предположил, что могут быть получены KrF_6 и XeF_6. Д.-М. Иост и А.Л. Кайе пытались получить второе соединение при пропускании электрического разряда через смесь Xe и F_2, но потерпели неудачу[1)], и до 1962 г., когда был выделен «$XePtF_6$», для благородных газов были известны только клатраты.

Исследуя химические свойства PtF_6, Н. Бартлетт заметил, что при длительном выдерживании на воздухе он меняет цвет, а позже совместно с Д. Ломаном он подтвердил образование $O_2^+[PtF_6]^-$ [13]. Таким образом, оказалось, что PtF_6 является окислителем невиданной силы. Бартлетт заметил, что Rn и Xe аналогичным образом должны окисляться этим реагентом, поскольку первая энергия ионизации для Rn меньше, а в случае Xe она сравнима по величине с энергией ионизации молекулярного кислорода (1175 кДж·моль$^{-1}$ для $O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$). Вскоре Бартлетт обнаружил, что темно-красные пары PtF_6 самопроизвольно окисляют Xe, образуя желто-оранжевый твердый продукт, и сообщил об этом в статье [14]. Через несколько месяцев в других лабораториях были синтезированы XeF_4 и XeF_2 [15, 16]. Так было положено начало химии благородных газов.

Индивидуальные соединения получены только для тяжелых благородных газов (Kr и Xe); радон также реагирует с фтором, но выделение и изучение свойств продуктов затрудняет высокая радиоактивность, которая не только опасна для исследователей, но также приводит к разложению применяемых реагентов. В молекулах соединений атомы благородных газов обычно связаны с атомами фтора или кислорода, и в большинстве случаев — исключительно с ними. Однако появляются сведения о все большем числе соединений, где имеются связи с атомами Cl, N и даже C (с. 244). Химические соединения, включающие легкие благородные газы, уже наблюдались, но они очень неустойчивы и часто появляются только в роли промежуточных частиц (с. 245).

18.3.1. Клатраты

Вероятно, наиболее известны клатраты, образованные Ar, Kr и Xe с гидрохиноном 1,4-$C_6H_4(OH)_2$ и водой. Первые были получены кристаллизацией гидрохинона из водных или других подходящих растворов в присутствии благородных газов, находящихся под давлением 10–40 атм. Гидрохинон кристаллизуется в малораспространенной β-форме, решетка которой построена посредством водородных связей таким образом, что на каждые три молекулы гидрохинона образуется одна полость. Молекулы газа (G) физически удерживаются в этих полостях, и между молекулами «гостя» и «хозяина» имеются только слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Поэтому клатраты — нестехиометрические соединения, однако для них имеется «идеальный» или «предельный» состав: $[G\{C_6H_4(OH)_2\}_3]$. Клатраты довольно устойчивы, но выделяют газ при растворении или плавлении. Аналогичные клатраты получены для многих других газов с молекулами сравнимых размеров, таких как O_2, N_2, CO и SO_2 (первый клатрат был подробно исследован Г. Пауэллом в 1947 г.). Однако частицы He и Ne слишком малы и недостаточно поляризуемы, чтобы образовывать подобные клатраты.

Гидраты благородных газов образуются точно так же, когда вода замерзает под высоким давлением газа (т. 1, с. 582). Их идеальный состав $[G_8(H_2O)_{46}]$, они получены для Ar, Kr и Xe, но не для He или Ne. Сходное явление наблюдается, когда синтетические цеолиты (молекулярные сита) охлаждают при высоком давлении газа и Ar и Kr ими поглощаются (т. 1, с. 337). Так были получены образцы, содержащие до 20 мас.% аргона.

Клатраты могут служить для хранения запасов благородных газов и для работы с различными радиоактивными изотопами Kr и Xe, которые получаются в ядерных реакторах.

18.3.2. Соединения ксенона

Химия ксенона наиболее разнообразна по сравнению с другими благородными газами; для Xe известны степени окисления от +2 до +8. Сведения о наиболее важных соединениях ксенона приведены в табл. 18.2. Стереохимия соединений отличается большим разнообразием, хотя ее описание зависит от того, рассматривается ли только расположение соседних атомов или принимается во внимание предполагаемое размещение в пространстве неподеленных пар электронов.

Более слабые вторичные взаимодействия в кристаллическом состоянии также увеличивают число

[1)] Этим ученым показалось бы жестокой насмешкой то обстоятельство, что через 30 лет XeF_2 был получен практически тем же методом, но с использованием солнечного света вместо электрического разряда.

Таблица 18.2. Некоторые соединения ксенона с фтором и кислородом

Степень окисления	Соединение	Т. пл, °С	Стереохимия ксенона	
			Фактическая	«Псевдо», т.е. с учетом неподеленных пар электронов (их число указано в скобках)
+2	XeF_2	129	$D_{\infty h}$, линейная	Тригональная бипирамида (3)
+4	XeF_4	117,1	D_{4h}, плоско-квадратная	Октаэдрическая (2)
+6	XeF_6	49,5	Искаженный октаэдр («подвижный»)	Пентагональная бипирамида или одношапочный октаэдр (1)
	$[XeF_5]^+[AsF_6]^-$	130,5	C_{4v}, квадратная пирамида	Октаэдрическая (1)
	$CsXeF_7$	Разлаг. выше 50		
	$[NO]^+{}_2[XeF_8]^{2-}$		D_{4d}, квадратная антипризма	(Неподеленная пара неактивна)
	$XeOF_4$	(−46)	C_{4v}, квадратная пирамида	Октаэдрическая (1)
	XeO_2F_2	30,8	C_{2v}, «качели»	Тригональная бипирамида (1)
	$CsXeOF_5$		Искаженный октаэдр	Одношапочный октаэдр (1)
	$KXeO_3F$		Квадратная пирамида (цепочка)	Октаэдрическая (1)
	XeO_3	Взрывается	C_{3v}, пирамидальная	Тетраэдрическая (1)
+8	XeO_4	−35,9	T_d, тетраэдрическая	(У Xe отсутствуют неподеленные пары)
	XeO_3F_2	−54,1	D_{3h}, тригональная бипирамида	Тригональная бипирамида
	Ba_2XeO_6	Разлаг. выше 300	O_h, октаэдрическая	(У Xe отсутствуют неподеленные пары)

атомов, окружающих центральный атом ксенона. Например, в структуре $[XeF_5]^+[AsF_6]^-$ имеется 5 атомов F на расстоянии 0,179–0,182 нм от атома ксенона и *три* более далеких атома F на расстоянии 0,265–0,281 нм, в то время как в структуре $[XeF_5]^+[RuF_6]^-$ присутствуют 5 атомов F на расстоянии 0,179–0,184 нм и уже *четыре* дальних атома F на расстояниях 0,255–0,292 нм. Если учитывать только самые близкие связанные атомы, то для Xe известны все возможные значения КЧ от 0 до 8, как схематически показано в табл. 18.3.

Три фторида ксенона могут быть получены по прямой реакции, но надо строго контролировать условия процесса, чтобы получить продукт заданного состава в чистом виде. XeF_2 можно получить нагреванием F_2 с избытком Xe до 400 °С в запаянном сосуде из никеля или облучением смеси Xe и F_2 солнечным светом. Продукт — белое твердое кристаллическое вещество, построенное из параллельно расположенных линейных частиц XeF_2 (рис. 18.1). Он возгоняется, а его ИК-спектры и спектры КР показывают, что линейная молекулярная структура сохраняется и в парах. XeF_2 — активный мягкий фторирующий реагент; например, он фторирует олефины (алкены). Окислительное фторирование MeI дает $MeIF_2$, и аналогичные реакции приводят к Me_2EF_2 (E = S, Se, Te) и Me_3EF_3 (E = P, As, Sb) [17]. Подобную реакцию используют для получения органического производного теллура(VI) — *ос*-Ph_3TeF_3 [18]:

$$Ph_3TeF + XeF_2 \xrightarrow[\text{комн. темпер.}]{CHCl_3} Ph_3TeF_3 + Xe$$

Пример восстановительного фторирования — синтез с высоким выходом кристаллического $CrOF_3$ при 275 °С [19]:

$$2CrO_2F_2 + XeF_2 \longrightarrow 2CrOF_3 + Xe + O_2$$

XeF_2 последовательно фторирует $Ir_4(CO)_{12}$, растворенный в безводном HF, превращая его в новые нейтральные комплексы *ос*- и *гран*-$[Ir(CO)_3F_3]$ [20]. Напротив, реакция XeF_2 с карбонильным комплексным катионом иридия $[Ir(CO)_3(PEt_3)_2]^+$ в среде CH_2Cl_2 приводит к формированию по одной связи Ir–CO и образованию первого примера фтороацильного комплекса металла [21]:

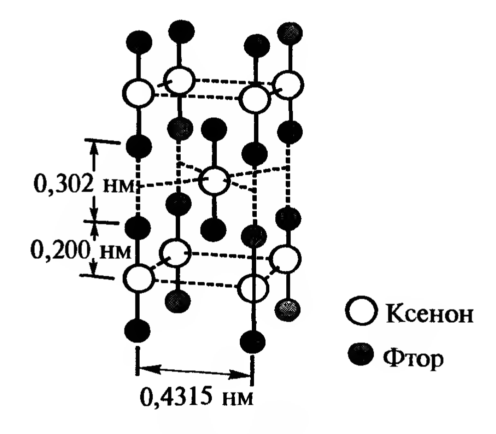


Рис. 18.1. Элементарная ячейка кристаллического XeF_2

Таблица 18.3. Стереохимия ксенона

КЧ	Стереохимия	Примеры	Структура
0	—	Xe(г)	Xe
1	—	$[XeF]^+$, $[XeOTeF_5]^-$	Xe—
2	Линейная	XeF_2, $[FXeFXeF]^+$, $FXeOSO_2F$	—Xe—
3	Пирамидальная	XeO_3	Xe
	Т-образная	$[XeF_3]^+$, $XeOF_2$	—Xe—
4	Тетраэдрическая	XeO_4	Xe
	Квадратная	XeF_4	—Xe—
	C_{2v}, «качели»	XeO_2F_2	—Xe—
5	Тригональная бипирамида	XeO_3F_2	Xe
	Квадратная пирамида	$XeOF_4$, $[XeF_5]^+$	Xe
6	Октаэдрическая Искаженный октаэдр	$[XeO_6]^{4-}$ XeF_6(г), $[XeOF_5]^-$	Xe
7	(?)	$CsXeF_7$	
8	Квадратная антипризма	$[XeF_8]^{2-}$	Xe

$$[OC-Ir(CO)_2(PEt_3)_2]^+ + XeF_2 \longrightarrow [OC-IrF(CO)(C(O)F)(PEt_3)_2]^+ + Xe$$

Продукт выделен в виде белых, чувствительных к воздуху кристаллов солей с анионами BF_4^- и PF_6^-.

XeF_2 растворяется в воде (до 25 г/л при 0 °C), раствор его довольно устойчив (период полураспада ~7 ч при 0 °C), если отсутствуют основания, в противном случае происходит почти мгновенное разложение:

$$2XeF_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Xe + 4HF + O_2$$

Водные растворы XeF_2 — сильные окислители, превращающие $2Cl^-$ в Cl_2, Ce^{III} в Ce^{IV}, Cr^{III} в Cr^{VI}, Ag^I в Ag^{II} и даже BrO_3^- в BrO_4^- (с. 214).

XeF_4 лучше всего получать нагреванием до 400 °C смеси Xe и F_2 (в соотношении 1 : 5 по объему) под давлением 6 атм в никелевом сосуде. Это также белое кристаллическое, легко возгоняющееся вещество; форма молекул плоско-квадратная (Xe–F 0,1952 нм) и практически одинаковая в твердом веществе и в газовой фазе. Свойства XeF_4 аналогичны свойствам XeF_2, но первое соединение — значительно более сильный фторирующий агент, что видно из следующих реакций:

$$2Hg + XeF_4 \longrightarrow Xe + 2HgF_2$$

$$Pt + XeF_4 \longrightarrow Xe + PtF_4$$

$$2SF_4 + XeF_4 \longrightarrow Xe + 2SF_6$$

Тетрафторид ксенона быстро разлагается водой, образуя разнообразные продукты, в том числе XeO_3:

$$XeF_4 + 2H_2O \longrightarrow {}^1/_3XeO_3 + {}^2/_3Xe + {}^1/_2O_2 + 4HF$$

Эта реакция — самая опасная в химии фторидов ксенона, поскольку XeO_3 очень взрывоопасен; по-

этому важно полностью исключать контакт с влагой (см. с. 165 в [10]). Интересно, что максимальный выход XeO_3 не превышает 33%, хотя простое диспропорционирование $2Xe^{IV} \rightarrow Xe^{VI} + Xe^{II}$ должно давать выход 50%. Для объяснения этого факта предложена схема последовательных реакций:

$$3Xe^{IV}F_4 + 6H_2O \longrightarrow 2\{Xe^{II}O\} + \{Xe^{VIII}O_4\} + 12HF$$

$$\{Xe^{VIII}O_4\} \xrightarrow{\text{разложение}} Xe^{VI}O_3 + {}^1/{}_2O_2$$

$$2\{Xe^{II}O\} \xrightarrow{\text{разложение в растворе}} 2Xe^0 + O_2$$

Стехиометрия этой реакции также сильно зависит от условий процесса [22].

Гексафторид ксенона XeF_6 получают продолжительным нагреванием при 250–300 °С смеси ксенона и фтора (в соотношении 1 : 20 по объему) под давлением 50–60 атм в никелевом сосуде. Это кристаллическое твердое вещество, еще более летучее, чем XeF_2 и XeF_4, и хотя оно бесцветно в твердом виде, в жидкой и газовой фазе это вещество желтого цвета. XeF_6 также более сильный окислитель и фторирующий реагент, чем другие фториды. Гидролиз происходит очень бурно, и соединение не может храниться и использоваться в стеклянной или кварцевой аппаратуре, поскольку происходит ряд последовательных реакций, который в конечном итоге дает опасный продукт — XeO_3.

$$2XeF_6 + SiO_2 \longrightarrow 2XeOF_4 + SiF_4$$

$$2XeOF_4 + SiO_2 \longrightarrow 2XeO_2F_2 + SiF_4$$

$$2XeO_2F_2 + SiO_2 \longrightarrow 2XeO_3 + SiF_4$$

Структура XeF_6 была предметом дискуссий в течение более десяти лет после его открытия в 1963 г. Отчасти это результат очевидных проблем, связанных со свойствами вещества, разрушающего большинство конструкционных материалов, из которых созданы приборы для структурных исследований. Сейчас ясно, что в газовой фазе эта, казалось бы, простая молекула не представляет собой правильного октаэдра; у нее оказалась нежесткая, искаженно-октаэдрическая форма, хотя, несмотря на многочисленные теоретические исследования, точная природа этого искажения неизвестна (см., например, с. 299 в [8]). В кристаллическом состоянии существуют по крайней мере четыре разные формы XeF_6, состоящие из квадратно-пирамидальных катионов XeF_5^+, соединенных мостиками из фторид-ионов. Три из этих форм — тетрамеры состава $[(XeF_5^+)F^-]_4$, в то время как в четвертой наиболее изученной кубической форме [23] элементарная ячейка включает 24 тетрамера и 8 гексамеров $[(XeF_5^+)F^-]_6$ (рис. 18.2).

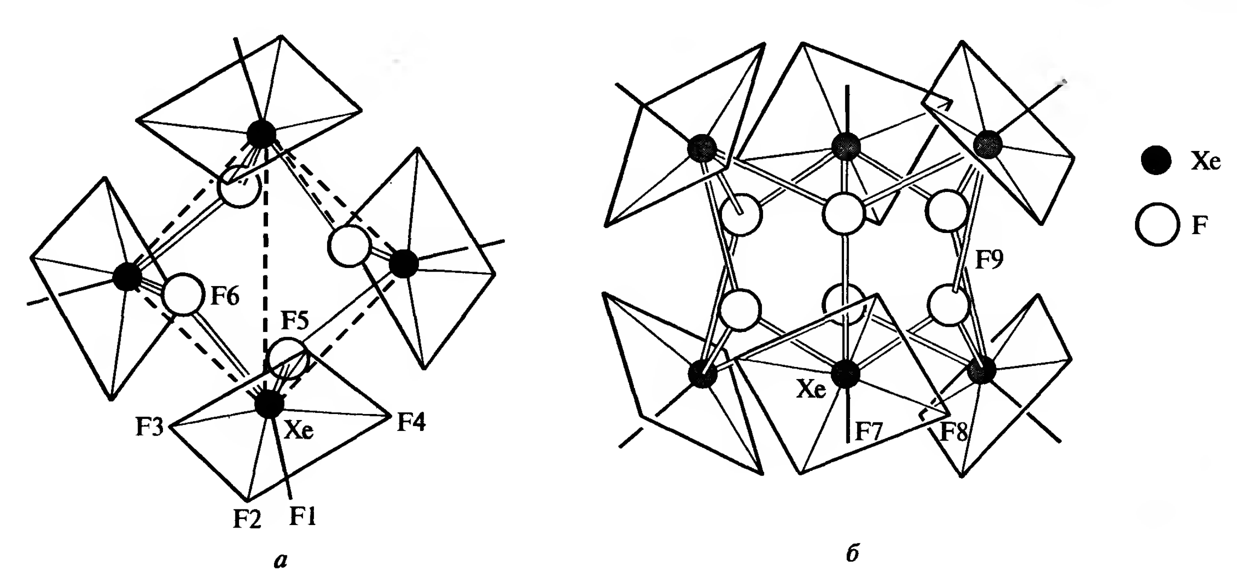


Рис. 18.2. Тетрамерные (*а*) и гексамерные (*б*) фрагменты в кубической кристаллической форме XeF_6. В случае (*а*) атомы Xe образуют тетраэдр с обращенными наружу от центра апикальными атомами F квадратно-пирамидальных XeF_5^+, а мостиковые ионы F^- располагаются около четырех из шести ребер тетраэдра: Xe–F(1-5) 0,184 нм, Xe–F(6) 0,223 нм и 0,260 нм, угол Xe–F(6)–Xe 120,7°. В случае (*б*) атомы Xe образуют октаэдр с обращенными наружу от центра апикальными атомами F, и мостиковыми ионами F^- над шестью из восьми граней октаэдра: Xe–F(7) 0,175 нм, Xe–F(8) 0,188 нм, Xe–F(9) 0,256 нм, угол Xe–F(9)–Xe 118,8°. Для ясности ионы XeF_5^+ показаны в схематическом виде

Дополнение 18.1. Связь в соединениях благородных газов

До 1962 г. считалось, что благородные газы химически инертны из-за особой устойчивости (или даже неизменности) электронной конфигурации их атомов. Открытие их способности образовывать соединения немедленно потребовало описания образующихся химических связей. Было предложено несколько подходов к решению этой проблемы [24], однако ни один из них не универсален. Простейшее описание с использованием метода молекулярных орбиталей — это трехцентровая четырехэлектронная σ-связь в случае XeF_2, которая включает только валентные *p*-орбитали и не использует *d*-орбиталей с более высокой энергией. В образовании связи участвуют коллинеарные $5p_x$-орбитали атома Xe, которые содержат два электрона, и $2p_x$-орбитали каждого из атомов F, содержащие по одному электрону. Возможные комбинации этих орбиталей показаны на рис. А, они дают одну связывающую, одну несвязывающую и одну разрыхляющую молекулярные орбитали. Единственная связывающая электронная пара отвечает за соединение всех трех атомов, а заселение несвязывающей орбитали, расположенной в основном на атомах фтора, обусловливает заметный ионный характер связи. Эту схему можно сравнить с трехцентровой двухэлектронной связью для гидридов бора (т. 1, с. 156).

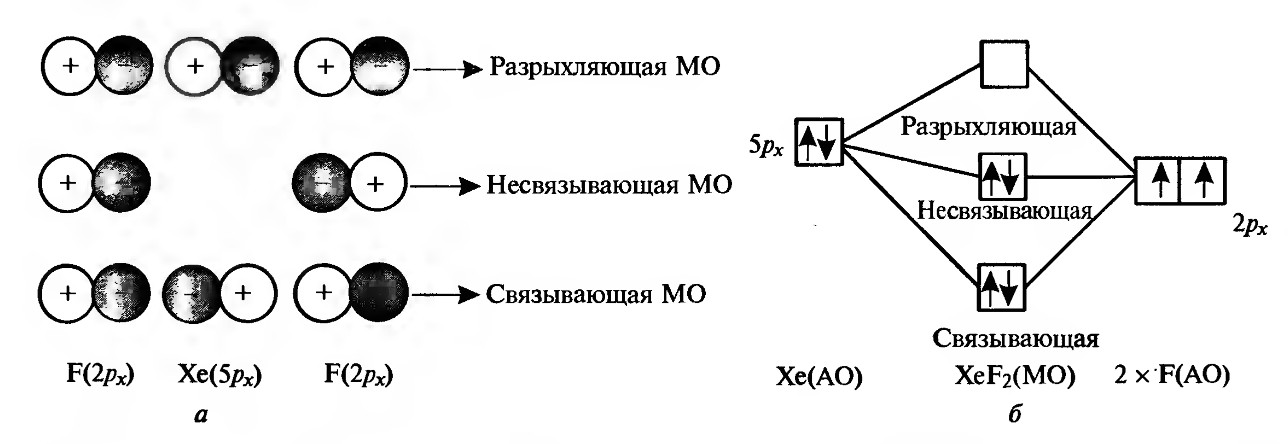


Рис. А. Схема молекулярных орбиталей для трехцентровой связи F–Xe–F. Возможные комбинации коллинеарных атомных p_x-орбиталей (*а*) и энергии результирующих молекулярных орбиталей (*б*)

Аналогичная трактовка с использованием двух трехцентровых связей вполне удовлетворительна для плоской структуры XeF_4, но не годится для структуры XeF_6, поскольку три трехцентровые связи должны образовать правильный октаэдр, а не реально существующую искаженную структуру. Лучшее согласие достигается с привлечением 5*d*-орбиталей Xe [25], поскольку это дает триплетный уровень, который подвергает искажению вследствие эффекта Яна–Теллера (с. 354). Однако лучше всего стереохимию соединений благородных газов (но не связывание в них) описывает модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО), предложенная Гиллеспи и Найхолмом [26]. Основное положение этой модели состоит в том, что стереохимия определяется отталкиванием между электронными парами валентного уровня, как участвующими в образовании связи, так и несвязывающими, причем последние оказывают более сильное действие. Так, в XeF_2 атом Xe окружен 10 внешними электронами (8 от Xe и 1 от каждого атома F) — это 5 пар электронов (2 связывающие и 3 несвязывающие). Пять пар электронов располагаются в направлении вершин тригональной бипирамиды; а вследствие более высокого взаимного отталкивания три несвязывающик пары находятся в экваториальной плоскости под углами 120° друг к другу, оставляя две связывающие пары перпендикулярными к плоскости, в результате образуется линейная молекула F—Xe—F.

Аналогичным образом XeF_4 с шестью электронными парами рассматривают как псевдооктаэдр с двумя несвязывающими парами в *транс*-положении друг к другу и с четырьмя атомами F, расположенными в одной плоскости вокруг Xe. В случае XeF_6, имеющего семь электронных пар, возможна неправильная октаэдрическая геометрия, в основе искаженной структуры может быть либо одношапочный октаэдр, либо пентагональная бипирамида, причем связи Xe–F отклоняются от несвязывающей электронной пары.

Аналогичное объяснение строения оксидов и фторидов-оксидов, перечисленных в табл. 18.3, может служить хорошим упражнением.

Природа связи в этих фторидах ксенона обсуждается в дополнении 18.1.

Если не считать XeF, который служит светоизлучающим соединением в некоторых лазерах Xe/F_2, фториды ксенона с нечетной степенью окисления атома Xe неизвестны. Сообщения о существовании XeF_8 не подтвердились. Из других галогенидов методом мёссбауэровской спектроскопии идентифицированы $XeCl_2$, $XeBr_2$ и $XeCl_4$ как продукты β-распада изотопа $^{129}_{53}I$ в соответствующих галогенидах, например:

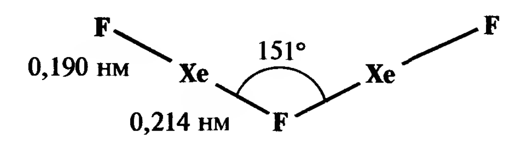
$$^{129}_{53}ICl_2 \xrightarrow{-\beta^-} {}^{129}_{54}XeCl_2$$

$XeCl_2$ был также обнаружен в матрице из твердого Xe после пропускания смеси Xe и Cl_2 в микроволновой разряд, но эти галогениды слишком неустойчивы, чтобы можно было изучить их химические свойства.

Из бинарных фторидов ксенона получают все соединения ксенона, которые сегодня известны. Протекающие при этом реакции можно разделить на четыре класса:

а) реакции с акцепторами фторид-ионов, дающие фторокатионы ксенона;
б) реакции с донорами фторид-ионов, приводящие к фтороанионам ксенона;
в) обмен фтора и водорода между XeF_2 и безводной кислотой;
г) гидролиз с образованием фторидов-оксидов, оксидов и ксенатов

а) *Реакции с акцепторами фторид-ионов.* XeF_2 как донор F^- демонстрирует более разнообразные свойства, чем XeF_4; он реагирует с пентафторидами фосфора, мышьяка, сурьмы, иода, а также с пентафторидами металлов, образуя соли типа $[XeF]^+[MF_6]^-$, $[XeF]^+[M_2F_{11}]^-$ и $[Xe_2F_3]^+[MF_6]^-$. Ионы $[XeF]^+$ почти всегда слабо связаны с анионом и образуют линейные фрагменты F–Xe···F–M с одной короткой и одной длинной связью Xe–F, в то время как ионы $[Xe_2F_3]^+$ имеют V-образную форму (ср. с изоэлектронным ионом I_5^- с центральным углом 95°, с. 184).



В реакции с SbF_5 был идентифицирован ярко-зеленый парамагнитный катион Xe_2^+ (как продукт последующего взаимодействия) [27]. Соединения состава MOF_4 (M = W, Mo) тоже относятся к слабым акцепторам F^-, они образуют комплексы $[XeF]^+[MOF_5]^-$, содержащие аналогичные линейные фрагменты F–Xe···F–M [28]. Катион XeF^+ — отличная льюисовская кислота, это его свойство было использовано при синтезе ряда соединений со связями Xe–N [29] (см. также с. 244).

Желто-оранжевому твердому веществу, полученному Бартлеттом (с. 237), первоначально приписывали формулу $Xe^+[PtF_6]^-$, однако впоследствии было обнаружено, что оно имеет переменный состав $Xe(PtF_6)_x$, где x принимает значения от 1 до 2. Этот продукт до сих пор еще недостаточно полно охарактеризован; вероятно, он содержит и $[XeF]^+[PtF_6]^-$, и $[XeF]^+[Pt_2F_{11}]^-$.

XeF_4 образует аналогичные комплексы только с самыми сильными акцепторами фторид-ионов, такими как SbF_5 и BiF_5, а XeF_6 взаимодействует с многими пентафторидами, образуя аддукты состава 1 : 1. С учетом структуры XeF_6 (см. рис. 18.2) неудивительно, что эти аддукты содержат катионы XeF_5^+, как, например, в $[XeF_5]^+[AsF_6]^-$ и $[XeF_5]^+[PtF_6]^-$. Подобным образом при взаимодействии с FeF_3 и CoF_3 образуются $[XeF_5][MF_4]$, в структуре которых слои из соединенных вершинами октаэдров FeF_6 разделены ионами $[XeF_5]^+$ [30].

б) *Реакции с донорами фторид-ионов.* Способность фторидов ксенона играть роль акцепторов фторид-ионов очевидна для XeF_6, который в реакциях с фторидами щелочных металлов образует $MXeF_7$ (M = Rb, Cs) и M_2XeF_8 (M = Na, K, Rb, Cs). Эти соединения теряют XeF_6 при нагревании:

$$2MXeF_7 \longrightarrow M_2XeF_8 + XeF_6$$

$$M_2XeF_8 \longrightarrow 2MF + XeF_6$$

Их термическая устойчивость повышается с ростом молекулярной массы. Так, октафтороксенаты цезия и рубидия разлагаются выше 400 °С, в то время как аналогичный комплекс натрия разлагается ниже 100 °С. В связи с этим NaF можно использовать для отделения XeF_6 от XeF_2 и XeF_4, с которыми он не реагирует; чистый XeF_6 вновь выделяется при нагревании.

Аналогичный продукт состава $[NO]^+_2[XeF_8]^{2-}$ образуется при реакции с NOF; его анион, как показал рентгеноструктурный анализ, представляет собой слегка искаженную квадратную антипризму [31] (вероятно, причина искажения — слабое взаимодействие $F\cdots NO^+$). Отсутствие сколько-нибудь четко выраженного девятого координационного места для неподеленной пары валентных электронов, которая присутствует в комплексе, означает, что она стереохимически неактивна.

в) *Обмен фтора и водорода между XeF_2 и безводной кислотой:*

$$XeF_2 + nHL \longrightarrow F_{2-n}XeL_n + nHF \quad (n = 1,\ 2)$$

где L = $OTeF_5$, $OSeF_5$, OSO_2F, $OClO_3$, OC(O)Me, ONO_2, $OC(O)CF_3$, OSO_2Me и OSO_2CF_3 (см. также на с. 244 аналогичные реакции с $HN(OSO_2F)_2$). Получаемые соединения бесцветные или светло-желтые и в большинстве своем термодинамически нестабильные. Перхлорат (т. пл. 16,5 °С) взрывоопасен. Фторосульфат (т. пл. 36,6 °С) можно хранить многие недели при 0 °С, но при 20 °С он разлагается (период полураспада — несколько дней):

$$2FXeOSO_2F \longrightarrow XeF_2 + Xe + S_2O_6F_2$$

Молекулярное строение $FXeOSO_2F$ приведено на рис. 18.3,*а*. Многие другие аналогичные соединения были получены тем же методом, например $O_2Xe(F)(OTeF_5)$, $O_2Xe(OTeF_5)_2$, $OXeF_{4-n}(OTeF_5)_n$ (n = 1–4) и $XeF_{4-n}(OTeF_5)_n$ (n = 1–4) [32]; $FXeOI(O)F_4$ и $Xe\{OI(O)F_4\}_2$ [33]; $FXeOP(O)F_2$ и $Xe\{OP(O)F_2\}_2$ и т.д. Типичные реакции таковы:

$$3O_2XeF_2 + 2B(OTeF_5)_3 \longrightarrow 3O_2Xe(OTeF_5)_2 + 2BF_3 \quad [32]$$

$$OXe(OTeF_5)_4 \longrightarrow O_2Xe(OTeF_5)_2 + O(TeF_5)_2 \quad [34]$$

$$XeF_2 + (IO_2F_3)_2 \longrightarrow FXeOI(O)F_4 + OIF_3 + {}^1/_2O_2 \quad [33]$$

$$FXeOI(O)F_4 + (IO_2F_3)_2 \longrightarrow Xe\{OI(O)F_4\}_2 + OIF_3 + {}^1/_2O_2 \quad [33]$$

$$Xe(OTeF_5)_2 + 2HOI(O)F_4 \longrightarrow Xe\{OI(O)F_4\}_2 + 2HOTeF_5 \quad [33]$$

$$3XeF_2 + B(OSO_2CF_3)_3 \longrightarrow 3FXe(OSO_2CF_3) + BF_3 \quad [35]$$

$$3XeF_2 + 2B(OCOCF_3)_3 \longrightarrow 3Xe(OCOCF_3)_2 + 2BF_3 \quad [35]$$

Молекулярная структура желтого кристаллического $Xe(OTeF_5)_4$ была установлена рентгеноструктурным методом (см. рис. 18.3,*б*) [34]; атом ксенона окружен четырьмя атомами кислорода, которые образуют вместе с ним плоский квадрат. Соседние фрагменты TeF_5, расположены попарно, выше и ниже указанной плоскости (Xe–O 0,2039(5) и 0,2026(5) нм, Te–O 0,1885 нм).

г) *Гидролиз и родственные реакции.* Известны два фторида-оксида Xe^{VI}, $XeOF_4$ и XeO_2F_2, а также производное Xe^{VIII} — XeO_3F_2 (т. пл. –54,1 °C) [22] (см. ниже). Оксофторид $XeOF_4$ — это бесцветная летучая жидкость с квадратно-пирамидальными молекулами (атом кислорода в вершине). Это соединение получают при контролируемом гидролизе XeF_6:

$$XeF_6 + H_2O \longrightarrow XeOF_4 + 2HF$$

Его наиболее важное химическое свойство — способность к дальнейшему гидролизу до XeO_2F_2 и затем до XeO_3 (с. 244). Эту реакцию контролировать трудно, поэтому низкоплавкий бесцветный твердый XeO_2F_2 более надежно получать по реакции

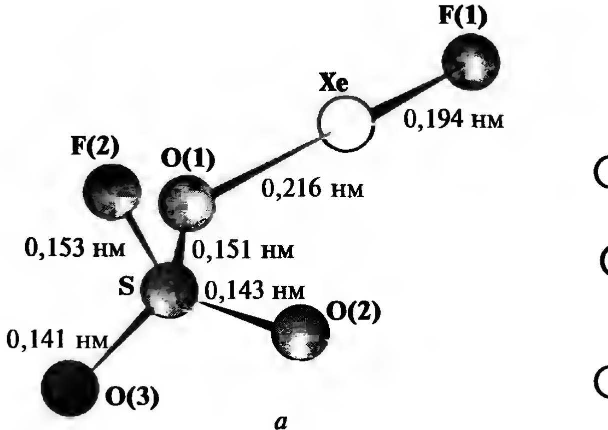
$$XeO_3 + XeOF_4 \longrightarrow 2XeO_2F_2$$

Аналогичная реакция с XeO_4 (см. с. 244) такова:

$$XeO_4 + XeF_6 \longrightarrow XeO_3F_2 + XeOF_4$$

Фактически многие реакции оксидов, фторидов и фторидов-оксидов ксенона можно систематизировать в рамках обобщенной кислотно-основной теории, согласно которой любая кислота (определяемая как акцептор оксида) может реагировать с любым основанием (донором оксида), расположенным ниже (правее) ее в ряду, составленном в соответствии с уменьшением кислотности $XeF_6 > XeO_2F_4 > XeO_3F_2 > XeO_4 > XeOF_4 > XeF_4 > XeO_2F_2 > XeO_3 \approx XeF_2$ [22].

Кроме того, оксофтороанионы могут быть получены обработкой продуктов гидролиза фторид-ионами. Так, в водной среде взаимодействие XeO_3 с MF (M = K, Cs) дает устойчивые твердые белые



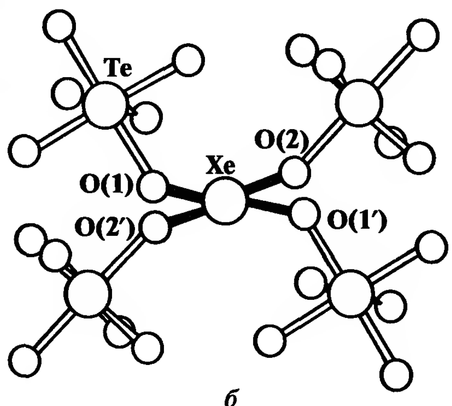


Рис. 18.3. Молекулярная структура $FXeOSO_2F$. Точность определения длин связей ~0,001 нм (без учета теплового движения). Угол F(1)–Xe–O(1) равен 177,5 ± 0,4°, а угол Xe–O(1)–S — 123,4 ± 0,6° (*а*). Молекулярная структура $Xe(OTeF_5)_4$ (*б*) (см. текст)

вещества $M[XeO_3F]$, в которых анион состоит из цепочек атомов ксенона в псевдооктаэдрическом окружении (неподеленная пара валентных электронов занимает одну из шести вершин октаэдра), связанных угловыми фторидными мостиками. Показано, что реакция $XeOF_4$ и сухого CsF дает неустойчивый комплекс $Cs[(XeOF_4)_3F]$, анион которого состоит из трех эквивалентных групп $XeOF_4$, присоединенных к центральному иону F^- [36]. Этот комплекс легко теряет две молекулы $XeOF_4$, превращаясь в более устойчивый $CsXeOF_5$, анион которого имеет форму искаженного октаэдра, а неподеленная пара электронов стереохимически активна и, по-видимому, занимает одну грань октаэдра.

При полном гидролизе XeF_6 получается XeO_3. Наиболее эффективный контроль за этой реакцией, которая может протекать весьма бурно, достигается при использовании потока сухого N_2, увлекающего с собой XeF_6 в воду [37]:

$$XeF_6 + 3H_2O \longrightarrow XeO_3 + 6HF$$

Образующийся HF затем может быть удален с помощью MgO (осаждается MgF_2), а бесцветный твердый, расплывающийся на воздухе XeO_3 получают выпариванием растворителя. Водный раствор его известен как ксеноновая кислота и вполне устойчив, если отсутствуют окисляющиеся вещества, однако в твердом состоянии это очень опасное взрывчатое вещество (сравнимое с тринитротолуолом), которое легко детонирует. Рентгеноструктурное исследование, сопряженное с большими трудностями ввиду склонности кристаллов распадаться под действием рентгеновского излучения, показало, что твердая фаза состоит из частиц XeO_3, имеющих форму тригональной пирамиды с атомом ксенона в вершине [38] (ср. с изоэлектронным иодат-ионом IO_3^-, с. 207).

В водном растворе XeO_3 — исключительно сильный окислитель (для реакции $XeO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Xe + 3H_2O$ $E^\circ = 2,10$ В), но в кинетическом отношении может быть «медленным»: окисление Mn^{II} до MnO_2 занимает несколько часов, а для образования MnO_4^- потребуется несколько дней. Обработка водного раствора XeO_3 щелочью дает ксенат-ионы:

$$XeO_3 + OH^- \rightleftharpoons HXeO_4^-; \quad K = 1,5 \cdot 10^3$$

Однако, хотя получены некоторые соли, щелочные растворы неустойчивы и диспропорционируют до Xe^{VIII} (перксенаты) и Xe(г) в соответствии с уравнением реакции

$$2HXeO_4^- + 2OH^- \longrightarrow XeO_6^{4-} + Xe + O_2 + 2H_2O$$

Аналогичные результаты дает щелочной гидролиз XeF_6:

$$2XeF_6 + 16OH^- \longrightarrow XeO_6^{4-} + Xe + O_2 + 12F^- + 8H_2O$$

Наиболее эффективный способ получения перксенатов — это обработка XeO_3 в водном растворе NaOH озоном, когда $Na_4XeO_6 \cdot 2^1/_5H_2O$ осаждается почти количественно. Показано, что в кристаллических структурах $Na_4XeO_6 \cdot 6H_2O$ и $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$ содержатся октаэдрические частицы XeO_6^{4-} с межатомными расстояниями Xe–O 0,184 нм и 0,1864 нм соответственно. Получены также перксенаты других щелочных металлов (Li^+, K^+) и некоторых двухзарядных и трехзарядных катионов (например, Ba^{2+}, Am^{3+}). Это бесцветные твердые вещества, термически устойчивые вплоть до 200 °С, в их структурах присутствуют октаэдрические ионы XeO_6^{4-}. Это сильные окислители, восстановление Xe^{VIII} до Xe^{VI} в водном растворе идет очень быстро. Окисление Mn^{II} до MnO_4^- перксенатами, в отличие от XeO_3, происходит немедленно и сопровождается выделением O_2:

$$2H_2XeO_6^{2-} + 2H^+ \longrightarrow 2HXeO_4^- + O_2 + 2H_2O$$

Добавление твердого Ba_2XeO_6 к холодной концентрированной серной кислоте приводит к образованию второго известного оксида ксенона XeO_4. Это взрывчатый неустойчивый газ, который можно сконденсировать в ловушке с жидким азотом. Твердый XeO_4 склонен к детонации при плавлении, однако установлено, что мелкие кристаллы, полученные при возгонке, плавятся при –35,9 °С [22]. XeO_4 изучен пока недостаточно, но данные электронографии и ИК-спектроскопии указывают на то, что его молекула тетраэдрическая.

Хотя большинство химических соединений благородных газов включает связи X–F и Xe–O, попытки получения соединений со связями ксенона с другими атомами тоже оказались успешными. Соединения со связями Xe–N получены по реакции замещения атомов фтора группами $-N(SO_2F)_2$ [39]. Соответствующие реакции можно представить следующим образом:

$$2XeF_2 + 2HN(SO_2F)_2 \xrightarrow[0\ ^\circ C,\ 4\ сут]{в\ CCl_2F_2} 2F{-}Xe{-}N(SO_2F)_2$$

белое твердое вещество

$\downarrow$ $2AsF_5$, –10 °С

$$2[FXe(NSO_2F)_2 \cdot AsF_5]$$

неустойчивое ярко-желтое твердое вещество

$-AsF_5$, $\downarrow$ 22 °С, вакуум

$$[F\{Xe{-}N(SO_2F)_2\}_2]^+AsF_6^-$$

светло-желтое твердое вещество

Первый (белый) продукт был изучен рентгенографически при –55 °С; оказалось, что в нем присутствуют линейные фрагменты F–Xe–N, а атом азота находится в планарном окружении (рис. 18.4) [40]. Судя по спектрам комбинационного рассеяния и данным ЯМР ^{19}F, катион конечного (светло-желтого) продукта похож на V-образный катион $[Xe_2F_3]^+$ с той разницей, что два концевых атома F замещены на группы $–N(SO_2F)_2$ [40]. Родственное соединение $[Xe\{N(SO_2F)_2\}_2]$ было первым, где обнаружено связывание атома Xe с двумя атомами N [41]. Охарактеризованы также катионы $[XeN(SO_2F)_2]^+$ и $[F\{XeN(SO_2F)_2\}_2]^+$, а для $[XeN(SO_2F)_2]^+[Sb_3F_{16}]^-$ проведено рентгеноструктурное исследование [42]. Используя свойства катиона XeF^+ как льюисовской кислоты (акцептора электронных пар), Г. Шробильген предложил новый важный метод синтеза широкого ряда устойчивых нитрильных аддуктов со связью Xe–N, таких как $[RC{\equiv}NXeF]^+[AsF_6]^-$ (R = H, Me, CH_2F, Et, C_2F_5, C_3F_7, C_6F_5) [43]. Аналогичным образом были использованы перфторпиридиновые лиганды для получения соединений с катионом $[4\text{-}RC_5F_4NXeF]^+$ (R = F, CF_3) в среде HF или BrF_5 при температуре ниже –30 °С [44]. Другие катионные производные со связями Xe–N включают $[F_3S{\equiv}NXeF]^+$, $[F_4S{=}NXe]^+$, $[F_5SN(H)Xe]^+$, $[F_5TeN(H)Xe]^+$, $[c\text{-}C_3F_3N_2NXeF]^+$, $[MeC{\equiv}NXeOTeF_5]^+$, $[C_5F_5NXeOTeF_5]^+$ и $[F_3S{\equiv}NXeOSeF_5]^+$. Сейчас таких соединений известно более трех дюжин. Опубликован хороший обзор на эту тему [29].

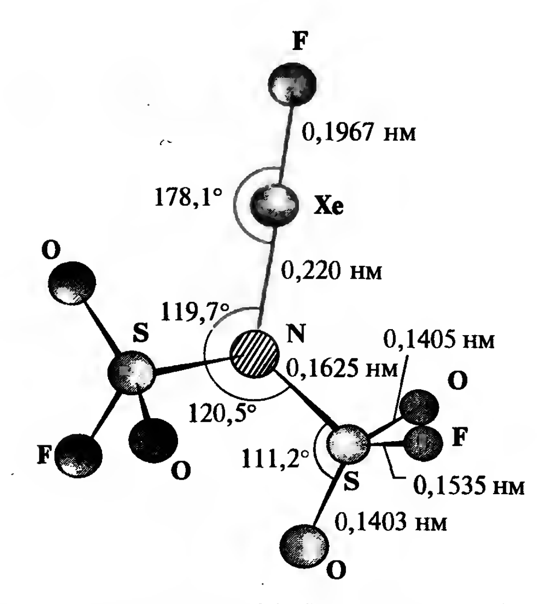


Рис. 18.4. Структура $FXeN(SO_2F)_2$ (симметрия C_2), показывающая почти линейное окружение атома Xe и планарное окружение атома N. Другие валентные углы таковы: OSO 122,6°, OSF 106,3°, NSO 107,2° и 111,2°, NSF 101,2°

Соединений со связями Xe–C изучено гораздо меньше. Первое из них было получено плазменной реакцией XeF_2 и радикалов $CF_3^{\cdot}$; это оказалось воскоподобное летучее белое вещество состава $Xe(CF_3)_2$, разлагающееся при комнатной температуре (время полураспада около 30 мин) [45]:

$$XeF_2 + C_2F_6 \xrightarrow{\text{плазма}} Xe(CF_3)_2 + F_2$$

$$Xe(CF_3)_2 \xrightarrow[t_{1/2}\,\approx 30\text{ мин}]{20\,°C} XeF_2 + C_nF_m$$

Сравнительно устойчивое соединение, содержащее связи Xe–C, было синтезировано независимо друг от друга двумя группами в 1989 г. [46]: по реакции XeF_2 с избытком $B(C_6F_5)_3$ в среде MeCN или CH_2Cl_2 получается $[XeC_6F_5]^+[B(C_6F_5)_3F]^-$; были изучены его химические реакции и спектры ЯМР на ядрах ^{129}Xe и ^{19}F. Соединение можно выделить в виде бесцветного твердого вещества. С тех пор были синтезированы некоторые другие сходные соединения при температуре ниже –40 °С, например $[XeC_6H_4R]^+[B(C_6H_4R)_nF_{4-n}]^-$ (R = *м*-F, *п*-F, *м*-CF_3, *п*-CF_3; *n* = 0, 1, 2) [47]. Для аддукта состава $[MeC{\equiv}N{\rightarrow}XeC_6F_5]^+[(C_6F_5)BF_2]^-$ методом рентгеноструктурного анализа при –123 °С установлено межатомное расстояние Xe–C 0,2092(8) нм и длина координационной связи N→Xe 0,2681(8) нм (существенно больше, чем расстояние Xe–N на рис. 18.4); угол C–Xe–N равен 174,5(3)° [48]. Описано также соединение алкинилксенония состава $[Bu^tC{\equiv}C\text{–}Xe]^+BF_4^-$ [49].

Самое последнее достижение, расширяющее химию ксенона, — это синтез соединений, содержащих связь Xe–Xe [49a]. Так, взаимодействием $XeF^+Sb_2F_{11}^-$ (соединение желтого цвета) с Xe в «магической кислоте» (смесь HF и SbF_5) при –30 °С были получены темно-зеленые кристаллы $Xe_2^+Sb_4F_{21}^-$. Рентгеноструктурным анализом при –143 °С была определена длина связи $Xe–Xe^+$, равная 0,3087(1) нм; это самая длинная связь элемент–элемент из всех до сих пор известных (для сравнения: в $Re_2(CO)_{10}$ длина связи Re–Re 0,3041(1) нм).

18.3.3. Соединения других благородных газов

Для He, Ne и Ar устойчивые соединения неизвестны. Радон предположительно образует дифторид и некоторые комплексы типа $[RnF]^+X^-$ ($X^- = SbF_6^-$, TaF_6^-, BiF_6^-), однако этот вывод основан только на радиохимических исследованиях, поскольку Rn не

имеет стабильных изотопов [50]. Еще один благородный газ — криптон имеет химические соединения, но их значительно меньше, чем у ксенона.

Помимо фиолетового свободного радикала KrF, который получается в ничтожных количествах при γ-облучении KrF_2 и существует только при температуре ниже –153 °C, список химических соединений криптона некоторое время был ограничен дифторидом и его производными. Ранние сообщения о KrF_4 остались неподтвержденными. Летучий бесцветный твердый KrF_2 получается, когда смесь Kr и F_2, охлажденную примерно до –196 °C, подвергали действию электрического разряда, потока электронов с высокой энергией или рентгеновскому облучению. Соединение термически и термодинамически неустойчиво и медленно разлагается даже при комнатной температуре. Оно имеет такую же линейную молекулярную структуру, как и XeF_2 (Kr–F 0,1889 нм), однако из-за низкой устойчивости является более сильным фторирующим агентом и быстро разлагается под действием воды без добавления основания. KrF_2 служит специальным реагентом для получения фторидов элементов в высшей степени окисления. Взаимодействие KrF_2 с Ag или AgF в среде HF дает новый фторид AgF_3 [51], из смеси MnF_2 и HF с помощью KrF_2 получен высокочистый MnF_4 (промежуточные продукты реакции — аддукты $2KrF_2{\cdot}MnF_4$ и $KrF_2{\cdot}MnF_4$) [52], из смеси CrO_2F_2 и HF этим методом получен $CrOF_4$ (молекула имеет форму квадратной пирамиды, т. пл. 55 °C) [53]. KrF_2 также позволяет провести при комнатной температуре необычный и очень удобный синтез NpF_6 и PuF_6, что исключает необходимость использования F_2 при высоких температурах (другим реагентом для этого синтеза может быть только O_2F_2) [54].

Комплексы KrF_2 аналогичны комплексам XeF_2 и ограничены катионными частицами, которые можно получить реакцией с акцепторами фторид-ионов. Известны, например, такие соединения, как $[KrF]^+[MF_6]^-$, $[Kr_2F_3]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb), а также $[KrF]^+[MoOF_5]^-$ и $[KrF]^+[WOF_5]^-$, которые были получены и охарактеризованы методами ЯМР ^{19}F и спектроскопии КР [55]. Кроме того, синтезированы аддукты KrF^+ с нитрильными донорами, аналогичные соединениям XeF^+, рассмотренным в предыдущем разделе, например $[RC{\equiv}NKrF]^+$ (R = Me, CF_3, C_2F_5, *н*-C_3F_5) [29, 56].

Образование первых соединений, содержащих связи Kr–O, было зафиксировано методом спектроскопии ЯМР (^{19}F, ^{17}O) с использованием образцов, обогащенных кислородом-17, для контроля за синтезом и разложением термически устойчивого соединения $[Kr(OTeF_5)_2]$ по следующим реакциям [57]:

$$3KrF_2 + 2B(OTeF_5)_3 \longrightarrow 3Kr(OTeF_5)_2 + 2BF_3$$

$$Kr(OTeF_5)_2 \longrightarrow Kr + F_5TeOOTeF_5$$

Литература

1 M.W. Travers, *Life of Sir William Ramsay,* E. Arnold, London, 1956.
2 Helium group gases, in *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 4th edn, Vol. 13, pp. 1–53. Wiley-Interscience, New York, 1995.
3 W.J. Grant, S.L. Redfearn, Industrial gases, in R. Thompson (ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry,* pp. 273–301. The Chemical Society, London, 1977.
4 A.H. Cockett, K.C. Smith, Chap. 5 in *Comprehensive Inorganic Chemistry,* Vol. 1, pp. 139–211, Pergamon Press, Oxford, 1973. G.A. Cook (ed.). *Argon, Helium and the Rare Gases, 2* vols, Interscience, New York, 1961, 818 pp.
5 C.J. Jameson, in J. Mason (ed.), *Multinuclear NMR,* Plenum Press, New York, 1987, pp. 463–477.
6 N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy.* Chapman and Hall, London 1971 (^{83}Kr, pp. 437–441; ^{129}Xe, ^{131}Xe, pp. 482–486).
7 P.K. Hopke (ed.). *Radon and its Decay Products: Occurrence, Properties and Health Effects,* ACS Symposium Series No. 331, 1986, 586 pp. D.J. Hansom, *Chem. & Eng. News,* Feb. 6, 1989, pp. 7–13. A.F. Gardner, R.S. Gillett, P.S. Phillips, *Chem. in Britain,* April 1992, pp. 344–348.
8 N. Bartlett, F.E. Sladky, Chap. 6, in *Comprehensive Inorganic Chemistry,* Vol. 1, pp. 213–330, Pergamon Press, Oxford. 1973.
9 D.T. Hawkins, W.E. Falconer, N. Bartlett, *Noble Gas Compounds, A Bibliography 1962–1976.* Plenum Press, New York, 1978.
10 J.H. Holloway, *Noble-gas Chemistry,* Methuen, London, 1968, 213 pp. См. также *Chem. in Britain,* July 1987, pp. 658–664.
11 K. Seppelt, D. Lentz, *Progr. Inorg. Chem.,* **29**, 167–202 (1982).
12 См. сс. 38–53 в [2].
13 N. Bartlett, D.H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc.,* 115–116 (1962).
14 N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.,* 218 (1962).
15 H.H. Claassen, H. Selig, J.G. Malm, *J. Am. Chem. Soc.,* **84**, 3593 (1962). См. также P. Lazlo, G.J. Schrobilgen, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **28**, 636 (1989) (подробности хронологии первых синтезов XeF_4).
16 R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K.H. Rödder, *Angew. Chem.,* **74**, 903 (1962). См. также W. Klemm, *Nachr. Chem. Tech. Lab.,* **30**, 963 (1982).
17 A.M. Forster, A.J. Downs, *Polyhedron,* **4**, 1625–1635 (1985).
18 A.S. Secco, K. Alam, B.J. Blackburn, A.P. Janzen, *Inorg. Chem.,* **25**, 2125–2129 (1986).
19 M. McHughes, R.D. Willett, H.B. Davis, G.L. Gard, *Inorg. Chem.,* **25**, 426–427 (1986).
20 S.A. Brewer, J.H. Holloway, E.G. Hope, P.G. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1577–1578 (1992).

21 A.J. Blake, R.W. Cockman, E. A.V. Ebsworth, J.H. Holloway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 529–530 (1988).
22 J.L. Huston, *Inorg. Chem.*, **21**, 685–688 (1982).
23 R.D. Burbank, G.R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 43–48 (1974).
24 C.A. Coulson, *J. Chem. Soc.*, 1442–1454 (1964). J.G. Malm, H. Selig, J. Jortner, S.A. Rice, *Chem. Revs.*, **65**, 199–223 (1965)
25 G.L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5038–5041 (1972).
26 Р. Гиллеспи, *Геометрия молекул*. Пер. с англ. — М.: Мир, 1975.
27 L. Stein, W.H. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2856–2857 (1980).
28 J.H. Holloway, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **19**, 2632–2640 (1980).
29 G.J. Schrobilgen, Chap. 1 in G.A. Olah, R.D. Chambers, G.K.S. Prakash (eds.), *Synthetic Fluorine Chemistry*, John Wiley, New York, 1992, pp. 1–30.
30 J. Slivnik, B. Zemva, M. Bohinc, D. Hanzel, J. Grannec, P. Hagenmuller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 997–1000 (1976).
31 S.W. Peterson, J.H. Holloway, B.A. Coyle, J.M. Williams, *Science*, **173**, 1238–1239 (1971).
32 G.A. Schumacher, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **23**, 2923–2929 (1984).
33 R.G. Styret, G.J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1529–1530 (1985).
34 L. Turowsky, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **609**, 153–156 (1992).
35 B. Cremer-Lober, H. Butler, D. Naumann, W. Tyrra, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **607**, 34–40 (1992).
36 G.J. Schrobilgen, D. Martin-Rovet, P. Charpin, M. Lance, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 894–897 (1980). J.H. Holloway, V. Kaučič, D. Martin-Rovet, D.R. Russell, G.J. Schrobilgen, H. Selig, *Inorg. Chem.*, **24**, 678–683 (1985).
37 B. Jaselskis, T.M. Spittler, J.L. Huston, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2149–2150 (1966).
38 D.H. Templeton, A. Zalkin, J.D. Forrester, S.M. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 817 (1963).
39 D.D. DesMarteau, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6270–6271 (1978). D.D. DesMarteau, R.D. LeBlond, S.F. Hossain, D. Nothe, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7734–7739 (1981).
40 J.F. Sawyer, G.J. Schrobilgen, S.J. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 210–211 (1982).
41 G.A. Schumacher, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **22**, 2178–2183 (1983).
42 R. Faggiani, D.K. Kennepohl, C.J.L. Lock, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **25**, 563–571 (1986).
43 A.A.A. Emara, G.J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1644–1646 (1987).
44 A.A.A. Emara, G.J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 257–259 (1988).
45 L.J. Turbini, R.E. Aikman, R.J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5833–5834 (1979).
46 D. Naumann, W. Tyrra, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 47–50 (1989). H.J. Frohn, S. Jakobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 625–627 (1989).
47 H.J. Frohn, C. Rossbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1672–1678 (1993).
48 H.J. Frohn, S. Jacobs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 1506–1507 (1989).
49 V.V. Zhdankin, P.J. Stang, N.S. Zefirov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578–579 (1992).
49a T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **36**, 273–274 (1997) (и ссылки из этой работы).
50 L. Stein, *Inorg. Chem.*, **23**, 3670–3671 (1984).
51 R. Bougon, T.B. Huy, M. Lance, H. AbaLI, *Inorg. Chem.*, **23**, 3667–3668 (1984).
52 K. Lutar, A. Jesih, B. Žemva, *Polyhedron*, **7**, 1217–1219 (1988).
53 K.O. Christe, W.W. Wilson, R.A. Bougon, *Inorg. Chem.*, **25**, 2163–2169 (1986).
54 L.B. Asprey, P.G. Eller, S.A. Kinkead, *Inorg. Chem.*, **25**, 670–672 (1986).
55 J.H. Holloway, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **20**, 3363–3368 (1981).
56 G.J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 863–865, 1506–1508 (1988).
57 J. C.P. Saunders, G.J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1576–1578 (1989).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

19 Координационные и металлоорганические соединения

19.1. Введение

Переходными элементами обычно называют расположенные за щелочноземельными металлами в трех периодах периодической системы элементы, у которых заполняются 3*d*-, 4*d*- и 5*d*-подуровни. Иногда к ним относят также лантаниды и актиниды (внутренние переходные элементы). Переходные элементы обладают рядом характерных свойств которые позволяют отличить их от элементов других групп.

1. Все они представляют собой металлы и потому блестящие и пластичные, обладают высокой электро- и теплопроводностью. Для них характерны высокие температуры плавления и кипения и, как правило, они отличаются значительной твердостью и прочностью.
2. Большинство переходных элементов демонстрирует целый ряд степеней окисления, которые отличаются друг от друга на 1, а не на 2, как это наблюдается у элементов главных групп, имеющих более одной степени окисления.
3. Для этих элементов характерна ярко выраженная склонность к образованию координационных соединений с основаниями Льюиса.

Более подробно свойства, указанные в пп. 1 и 2, будут рассмотрены в следующих главах. Данная глава посвящена координационным соединениям переходных элементов (п. 3).

Когда основание Льюиса (лиганд) [1] присоединяется к кислоте Льюиса (акцептору) посредством «неподеленной пары» электронов, то образуется координационное соединение, или комплекс. Донорный атом — это входящий в состав многоатомного лиганда атом, непосредственно связанный с акцептором. Такой способ образования химической связи уже обсуждался выше (т. 1, с. 191). Он реализуется, например, в молекулярных комплексах, образуемых тригалогенидами элементов 13-й группы (т. 1, с. 226), и очень распространен в химии переходных элементов. Природа химической связи ион переходного металла — лиганд варьируется в широких пределах, а термин «донорный атом» часто используется даже тогда, когда его буквальное значение неприменимо. Обычно рассматривают два предельных случая, граница между которыми весьма размыта. С одной стороны, это такие ситуации, когда химическая связь может рассматриваться как одинарная σ-связь или даже как чисто электростатическое взаимодействие с участием металла в степени окисления +2 и выше. С другой стороны, это те случаи, когда связь кратная, причем лиганд действует одновременно и как σ-донор, и как π-акцептор (с. 263), а металл обычно имеет формальную степень окисления +1 или ниже (хотя смысл таких значений степеней окисления часто неясен). Соединения первого типа обычно описывают как «классические» комплексы или комплексы Вернера, поскольку именно такие соединения в период с 1893 по 1913 гг. были объектом исследований А. Вернера, создавшего основы химии координационных соединений [2] (см. также с. 253). Примерами соединений второго типа служат карбонилы и другие металлоорганические соединения.

19.2. Типы лигандов

Как правило, лиганды классифицируют по числу содержащихся в них потенциальных донорных атомов. Известны моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексадентатные лиганды (число донорных атомов 1, 2, 3, 4, 5 и 6 соответственно). Монодентатными

лигандами могут быть простые одноатомные ионы, такие как галогенид-ионы, либо многоатомные ионы или молекулы, содержащие донорные атомы элементов 16-й, 15-й или даже 14-й группы (например, CN^-). Бидентатные лиганды часто являются хелатирующими (от греческого χηλή — клешня краба) и с ионами металлов образуют хелатные циклы [3], как правило, пяти- или шестичленные (см. например, рис. 19.1). Тридентатные лиганды дают два цикла при координации к одному иону металла и, следовательно, могут накладывать структурные ограничения на комплекс, особенно если жесткость обусловлена присутствием в циклах системы сопряженных двойных связей. Например, молекула диэтилентриамина (dien, **1**) гибкая и не налагает жестких требований со стереохимической точки зрения. Напротив, терпиридин (terpy, **2**) может координироваться только в том случае, если три донорных атома азота и ион металла расположены в одной плоскости.

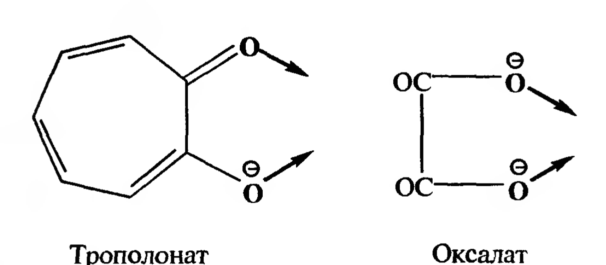
Тетрадентатные лиганды образуют при координации три, а в некоторых случаях и четыре цикла, так что такой лиганд служит источником еще больших ограничений на стереохимию комплекса. Триэтилентетрамин (trien, **3**) — лиганд с открытой цепью и, как и dien, достаточно гибкий и не налагает жестких стереохимических требований. Напротив, 2,2′2″-триаминотриэтиламин (tren, т.е. $N(CH_2CH_2NH_2)_3$, **4**) — представитель так называемых треногих (tripod) лигандов, которые вместо планарной координации предпочитают образовывать тригонально-бипирамидальные структуры. Фталоцианин (**5**) [4], молекула которого содержит систему сопряженных двойных связей, «вынуждает» комплекс принять плоско-квадратное строение. Этот лиганд относится к классу макроциклических лигандов (другой пример макроциклических лигандов — краун-эфиры — был упомянут ранее, см. т. 1, с. 100). Следует отметить, что фталоцианин оказался ценной моделью природных порфиринов, которые входят в состав гемоглобина (с. 428), витамина B_{12} (с. 463) и хлорофиллов (т. 1, с. 126). Бис(салицилиден)этилендиамин (salen, **6**) — еще один хорошо известный лиганд, который был использован для синтеза молекул — переносчиков кислорода. Примерами пента- и гексадентатных лигандов могут служить анионы этилендиаминтетрауксусной кислоты ($edtaH_4$), т.е. $(HO_2CCH_2)_2N(CH_2)_2N(CH_2CO_2H)_2$, нашедшей широкое применение в объемном анализе. У полностью ионизированного аниона $edta^{4-}$ четыре донорных атома кислорода и два донорных атома азота. Этот ион достаточно гибкий, чтобы «обер-

Этилендиамин, en

1,10-Фенантролин, phen

о-Фениленбис(диметиларсин), diars [1,2-бис(диметиларсино)-бензол]

β-Дикетонаты (например, R = Me: ацетилацетонат, acac)



Трополонат

Оксалат

Рис. 19.1. Некоторые бидентатные лиганды

(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

(6) (7)

нуться» вокруг иона металла с образованием псевдооктаэдрического комплекса, включающего пять пятичленных циклов (7).

В неполностью ионизированном ионе $edtaH^{3-}$ один из атомов кислорода теряет способность координироваться к иону металла, поэтому $edtaH^{3-}$ становится пентадентатным лигандом.

Амбидентатные лиганды имеют более одного донорного атома и могут координироваться через любой из них. Это приводит к возникновению связевой изомерии (с. 261). Наиболее известные примеры — ионы NO_2^- (т. 1, с. 432) и SCN^- (т. 1, с. 304). Такие лиганды могут быть мостиковыми, если одновременно координируются через оба донорных атома.

Для металлоорганических соединений наиболее удобна классификация лигандов по числу атомов углерода, присоединенных (или ассоциированных) к атому металла. Этот по существу структурный критерий, который может быть установлен различными способами, более определен, чем другие характеристики, например, предполагаемое число электронов, участвующих в образовании химической связи. Для обозначения используется приставка «гапто» (от греческого слова ηαπτειν — связывать, скреплять); число присоединенных атомов углерода может изменяться в пределах от 1 до 8. Моногапто-группы обозначаются η^1, дигапто — η^2 и т.д. На такой классификации построено обсуждение металлоорганических соединений в следующих разделах (с. 264).

19.3. Устойчивость координационных соединений

Поскольку комплексы, как правило, не получают из компонентов в газовой фазе, определение устойчивости комплексных соединений предполагает сравнение с устойчивостью исходных реагентов. Подавляющее большинство количественных измерений было проведено в водных растворах, когда комплексообразование происходит путем замещения молекул воды в аквакомплексе металла на лиганды. Если для простоты рассмотреть случай монодентатного лиганда L и не учитывать заряд, то процесс комплексообразования может быть представлен как последовательность стадий, для которых ступенчатые константы устойчивости (или образования) K определяются следующим образом [1]:

$$M(H_2O)_n + L \rightleftharpoons ML(H_2O)_{n-1} + H_2O$$

$$K_1 = \frac{[ML(H_2O)_{n-1}]}{[M(H_2O)_n][L]}$$

$$ML_{n-1}(H_2O) + L \rightleftharpoons ML_n + H_2O$$

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}H_2O][L]}$$

$$M(H_2O)_n + nL \rightleftharpoons ML_n + nH_2O$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M(H_2O)_n][L]^n}$$

[1] Ступенчатые константы устойчивости выражены здесь через концентрации, т.е. коэффициенты активности приняты равными единице. Для воды в качестве растворителя это справедливо только при бесконечном разбавлении. Таким образом, константы устойчивости могут быть определены при проведении измерений для различных концентраций и экстраполяции к нулевой концентрации. Однако на практике измерения обычно проводят при относительно высоких концентрациях инертного электролита (например, 3М $NaClO_4$), так что ионная сила и, следовательно, коэффициенты активности остаются постоянными. Определенные таким образом константы устойчивости (иногда их называют «концентрационными» или «стехиометрическими константами устойчивости») являются истинными термодинамическими константами устойчивости, отнесенными к стандартному состоянию раствора в 3 М $NaClO_4(aq)$. Естественно, они будут отличаться от констант устойчивости, полученных при выборе в качестве стандартного состояния чистого растворителя.

Вытесненными молекулами воды обычно пренебрегают, поскольку ее концентрация неизменна. Полная константа устойчивости (или образования) β_n может быть выражена через ступенчатые константы:

$$\beta_n = K_1 \times K_2 \times \ldots \times K_n$$

Это термодинамические константы, относящиеся к равновесной системе. Их не следует путать с понятиями о кинетической лабильности или инертности, относящимися к скорости, с которой это равновесие достигается.

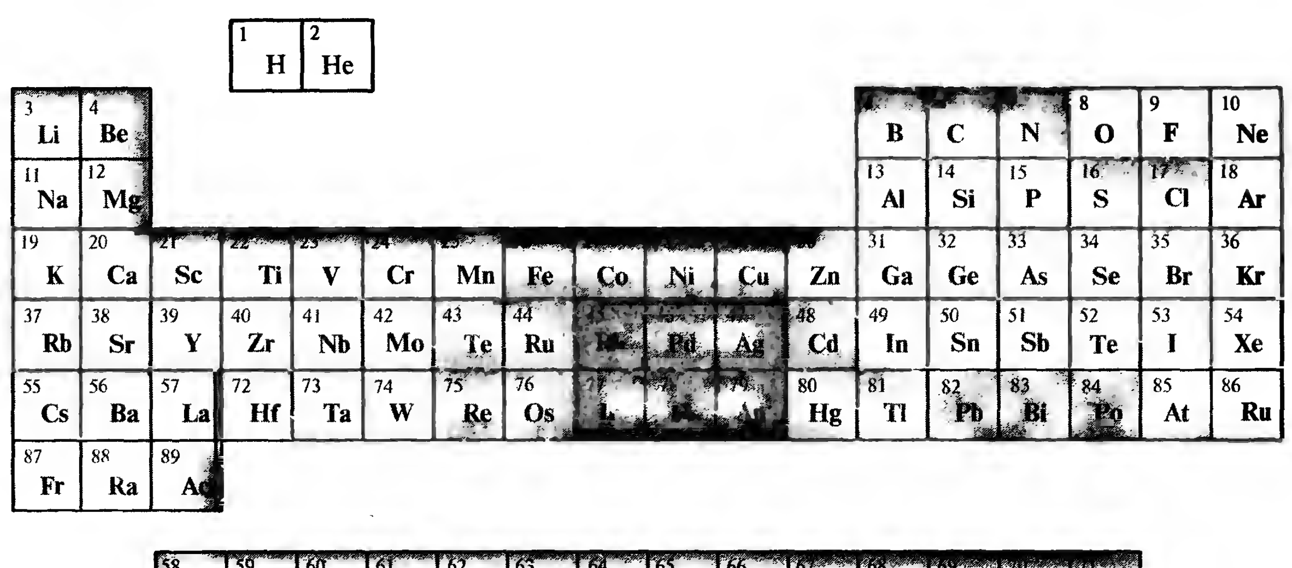
На основании большого объема собранных данных [5] можно сделать ряд обобщений относительно факторов, определяющих устойчивость подобных комплексов.

1. *Природа и заряд иона металла.* Для данного металла и лиганда устойчивость комплекса обычно выше, если степень окисления атома металла +3, а не +2. Кроме того, устойчивость соответствующих комплексов двухзарядных ионов переходных элементов 4-го периода не зависит от природы лиганда и изменяется следующим образом (ряд Ирвинга–Вильямса, 1953 г. [6]:

$$Mn^{II} < Fe^{II} < Co^{II} < Ni^{II} < Cu^{II} > Zn^{II}$$

Эта последовательность обратна ряду катионных радиусов (с. 612). Указанные наблюдения согласуются с точкой зрения, что, по крайней мере для степеней окисления +2 и +3, координационная связь преимущественно электростатическая. Этот фактор был основополагающим в признании теории кристаллического поля (с. 262–264).

2. *Соответствие атома металла и донорного атома* [6a]. Некоторые ионы металлов (известные как акцепторы класса *a* или как «жесткие» кислоты) образуют наиболее устойчивые комплексы с лигандами, содержащими донорные атомы азота, кислорода или фтора. Другие ионы металлов (известные как акцепторы класса *b* или как «мягкие» кислоты) образуют наиболее устойчивые комплексы с лигандами, донорные атомы которых относятся к более тяжелым элементам 15-й, 16-й и 17-й групп. Металлы 1-й и 2-й групп наряду с внутренними переходными элементами и первыми членами *d*-рядов (группы 3→6) относятся к классу *a*. Такие переходные элементы, как Rh, Pd, Ag, а также Ir, Pt, Au, Hg относятся к классу *b*, тогда как остальные переходные элементы можно рассматривать как промежуточные (или пограничные) (рис. 19.2). Различие между элементами класса *a* 2-й группы и по-



Класс *a* Класс *b* Пограничные

Рис. 19.2. Классификация акцепторных атомов в их обычных степенях окисления

граничными элементами класса *b* 12-й группы изящно иллюстрируется следующим равновесием:

$$\underset{\text{голубой}}{[CoCl_4]^{2-}} + 6H_2O \underset{Ca^{II}}{\overset{Zn^{II}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{розовый}}{[Co(H_2O)_6]^{2+}} + 4Cl^-$$

Добавление Ca^{II} смещает равновесие влево за счет предпочтительного связывания молекул воды, тогда как Zn^{II}, поскольку он обладает отчасти свойствами металла класса *b* (с. 527), предпочитает более тяжелый хлорид-ион и смещает равновесие вправо.

Это различие, как предположил Арланд с сотр. в 1958 г. [7], по-видимому, может быть объяснено, по крайней мере отчасти, тем, что акцепторы класса *a* — это более электроположительные элементы, поэтому наиболее устойчивы их комплексы с лигандами, образующими электростатическую связь. Так, например, устойчивость их комплексов с галогенид-ионами должна уменьшаться в следующей последовательности:

$$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

С другой стороны, акцепторы класса *b*, имеющие почти заполненные *d*-орбитали, менее электроположительны. Они образуют наиболее устойчивые комплексы с лигандами, у которых, помимо неподеленных пар электронов, есть также вакантные π-орбитали, способные принять электронную плотность с *d*-орбиталей металла. Ряд устойчивости в этом случае противоположен ряду устойчивости для акцепторов класса *a*, поскольку увеличение доступности вакантных *d*-орбиталей у более тяжелых галогенид-ионов способствует возрастанию устойчивости комплексов в ряду:

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

3. *Тип лиганда.* Возможность формирования хелатных циклов — один из наиболее важных факторов при сравнении устойчивости комплексов, образованных разными лигандами. Это утверждение проще всего проиллюстрировать сравнением двух реакций (L — монодентатный лиганд, а L-L — бидентатный лиганд):

$$M(aq) + 2L(aq) \rightleftharpoons ML_2(aq),$$

$$\beta_L = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

и

$$M(aq) + L\text{-}L(aq) \rightleftharpoons ML\text{-}L(aq),$$

$$\beta_{L\text{-}L} = \frac{[ML\text{-}L]}{[M][L\text{-}L]}$$

Можно также рассмотреть реакцию замещения, которая получается при комбинировании этих реакций:

$$ML_2(aq) + L\text{-}L(aq) \rightleftharpoons ML\text{-}L(aq) + 2L(aq),$$

$$K = \frac{[ML\text{-}L][L]^2}{[ML_2][L\text{-}L]} = \frac{\beta_{L\text{-}L}}{\beta_L}$$

Экспериментальные данные показывают, что в подавляющем большинстве случаев (при условии, что донорные атомы в лигандах L и L-L — атомы одного и того же элемента и хелатный цикл, образованный при координации L-L, не испытывает чрезмерных напряжений) лиганд L-L замещает L, и равновесие реакции замещения смещается вправо. Подобного рода стабилизация за счет хелатообразования известна как *хелатный эффект* [8]. Он чрезвычайно важен в биологических системах и в аналитической химии.

Его часто представляют как $\beta_{L\text{-}L} > \beta_L$ или $K > 1$, и если значения ΔH° известны, то ΔG° и ΔS° рассчитываются из термодинамических соотношений:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta \text{ и } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$$

На основании полученных таким образом значений ΔS° выяснилось, что хелатный эффект, как правило, обусловлен более благоприятными изменениями энтропии при образовании циклов. Можно возразить, что $\beta_{L\text{-}L}$ и β_L зависят от выбранных единиц измерения концентрации, т.е. от выбора стандартного состояния (см. сноску, т. 1 с. 53) и их отношение может меняться. Действительно, если перейти от молярной концентрации (моль·$л^{-1}$) к мольным долям, то β_L возрастает в $(55{,}5)^2$, а $\beta_{L\text{-}L}$ — всего в 55,5 раз (концентрация чистой воды при 25 °C 55,5 моль·$л^{-1}$). В результате расчетные значения ΔG° и ΔS° будут отличаться. Эффект такого изменения единиц продемонстрирован в табл. 19.1 на примере комплексов Cd^{II} с метиламином (L) и этилендиамином (L-L). Очевидно, что замена «моль·$л^{-1}$» на «мольные доли» приводит к тому, что энтропийное преимущество хелата и сам хелатный эффект как бы исчезают.

Однако необходимо подчеркнуть, что концентрация, равная 1 мольной доле, имеет только гипотетическое значение (см. ниже). И хелатирующие лиганды, образующие ненапряженные комплексы, всегда склонны вытеснять монодентатные лиганды при обычных условиях эксперимента.

По-видимому, наиболее удовлетворительная модель, позволяющая объяснить хелатный эффект, была предложена Г. Шварценбахом [9]. Если кон-

Таблица 19.1. Константы устойчивости и термодинамические функции для некоторых комплексов Cd^{II} при 25 °C

Комплекс	lg β	ΔH°, кДж · моль$^{-1}$	ΔG°, кДж · моль$^{-1}$	$T\Delta S^\circ$, кДж · моль$^{-1}$
(а) $[Cd(NH_2Me)_4]^{2+}$	6,55	−53,72	−37,41	−19,91
	13,53		*−72,20*	*+19,98*
(б) $[Cd(en)_2]^{2+}$	10,62	−56,48	−60,67	+4,19
	14,11		*−80,51*	*+24,04*
Разность (б)−(а)	4,07	+0,84	−23,26	+24,1
	0,58		*−3,31*	*+4,06*

Прямым шрифтом напечатаны значения на основе молярных концентраций (моль · л$^{-1}$), а курсивом — на основе мольных долей. Разность (б) — (а) относится к реакции замещения

$$[Cd(NH_2Me)_4]^{2+}(aq) + 2en(aq) \rightleftharpoons [Cd(en)_2]^{2+}(aq) + 4NH_2Me(aq)$$

центрации лигандов L и L-L сопоставимы, и они конкурируют за два координационных места у атома металла, то вероятности присоединения каждого лиганда к первому месту координации можно считать равными. Однако если один конец лиганда L-L уже присоединен, то вероятность присоединения другого конца того же лиганда значительно больше вероятности координации лиганда L. Это связано с тем, что другой конец лиганда L-L должен быть ближе к этому координационному месту, и, следовательно, его эффективная концентрация (в том месте, где это имеет значение) гораздо выше концентрации лиганда L. Поскольку ΔG° относится к превращению отдельных реагентов при концентрациях, равных единице, к продуктам также при концентрациях, равных единице, то из этой модели вытекает, что преимущество L-L по сравнению с L, выраженное посредством ΔG° или β, будет наибольшим при таких единицах концентрации, когда значение 1 отвечает разбавленному раствору. Напротив, когда значение 1 отвечает чрезмерно высоким концентрациям, преимущество будет значительно меньше или его не будет вовсе. На практике даже концентрация 1 моль · л$^{-1}$ считается высокой, а концентрация, равная 1 мольной доле, настолько высока, что имеет только гипотетическое значение. Поэтому не надо удивляться, что выбор последней единицы неминуемо приводит к странным результатам.

Как правило, хелатный эффект в наибольшей степени проявляется для 5- и 6-членных циклов. Циклы с меньшим числом членов обычно напряженные, а при увеличении размера циклы быстро теряют преимущества в присоединении ко второму координационному месту. Естественно, чем больше циклов в комплексе, тем он более устойчив. Устойчивость еще возрастает, если сам полидентатный лиганд также циклический, а стерические затруднения отсутствуют. Для объяснения такого *макроциклического эффекта* можно опять привлечь благоприятные изменения энтропии. Поскольку вращательная энтропия макроциклического лиганда очень мала даже до координации, суммарное возрастание энтропии при координации может быть даже больше, чем в случае сопоставимого нециклического лиганда.

19.4. Координационные числа [10]

В 1893 г. 26-летний Альфред Вернер [1)] создал свою классическую теорию координационных соединений [2, 11]. Говорят, что А. Вернер видел сон, послуживший «центром кристаллизации» его идей. К полудню он уже написал статью, которая отразила основные положения созданной им теории и послужила отправной точкой работы, завершившейся в 1913 г. присуждением ему Нобелевской премии по химии. Основное положение теории Вернера заключалось в том, что металлы характеризуются двумя типами валентности:

а) главная (или ионизируемая) валентность, которая «насыщается» отрицательно заряженными ионами; в настоящее время она получила название «степень окисления»;

б) «побочная валентность», имеющая фиксированные направления по отношению к центральному атому и «насыщаемая» либо анионами, либо нейтральными молекулами.

[1)] А. Вернер родился в Мюльхаузене (Эльзас) в 1866 г. Он был французом по рождению, немцем по воспитанию. Работая в Цюрихе, он в 1894 г. стал гражданином Швейцарии.

Сочетание этих валентностей обусловливает все разнообразия стереохимии координационных соединений. В то время, не имея в своем распоряжении всей мощи физических методов исследования, в первую очередь рентгеноструктурного анализа, ученые были вынуждены полагаться на чисто химические методы. Так, в течение последующих 20 лет было получено огромное количество комплексов различных металлов такой стехиометрии, чтобы по числу выделенных изомеров можно было выбрать правильную структуру из нескольких возможных.

Термин «побочная валентность» был заменен термином «координационное число» (КЧ).

Координационное число — это число донорных атомов, связанных с центральным атомом или ионом металла. В течение многих лет различали координационное число в соответствии с этим определением и с кристаллографической точки зрения, где координационное число — это число ближайших ионов противоположного знака в ионном кристалле. Хотя первое определение применимо к частицам, который могут существовать независимо в твердом состоянии или в растворе, а второе — к протяженным системам, различие между ними скорее искусственное, особенно если учесть, что теория кристаллического поля (одна из наиболее распространенных теорий химической связи в координационных соединениях) предполагает, что координационная связь чисто ионная! Действительно, эта концепция может быть распространена на все молекулы. Например, $TiCl_4$ можно рассматривать как комплекс Ti^{4+} с четырьмя ионами Cl^-, каждый из которых предоставляет одну неподеленную пару электронов на образование преимущественно ковалентных связей с металлом.

Координационные числа 4 и 6 — наиболее распространенные для переходных металлов, хотя известны КЧ от 2 до 9 и даже выше. Ниже рассмотрены наиболее важные факторы, определяющие предпочтительные координационные числа для данного металла и лиганда. Однако важно понимать, что, учитывая столь большое число факторов, нетрудно дать поверхностное, более или менее правдоподобное объяснение большинству экспериментальных наблюдений, поэтому относиться к таким объяснениям следует с осторожностью.

1. Если преобладает электростатическое взаимодействие, то притяжение между металлом и лигандами должно превосходить дестабилизирующее межлигандное отталкивание. Силы притяжения пропорциональны произведению зарядов металла и лиганда, тогда как силы отталкивания — квадрату заряда лиганда. В результате высокий заряд катиона и низкий заряд лиганда благоприятны для высоких координационных чисел. Например, галогенид-ионы обычно образуют комплексы с более высокими координационными числами, чем ионы O^{2-}.

2. Должен существовать верхний предел числа молекул (атомов) данного лиганда, способных физически разместиться вокруг данного катиона. Для моноатомных лигандов, как и для протяженных кристаллических решеток, этот предел зависит от соотношения радиусов катиона и аниона.

3. Если важен вклад ковалентной составляющей, распределение заряда выравнивается переносом неподеленных пар электронов от лигандов к катиону. Чем более поляризуем лиганд, тем ниже координационное число для данного катиона, хотя, если возможен обратный перенос заряда от катиона к лиганду через соответствующие π-орбитали, число лигандов может быть больше. Так, в водных растворах Fe^{III} с неполяризуемым F^- образует $[Fe(H_2O)F_5]^{2-}$, с более поляризуемым Cl^- — $[FeCl_4]^-$, а с CN^- — $[Fe(CN)_6]^{3-}$, поскольку цианид-ион хотя и еще более поляризуем, но обладает вакантными разрыхляющими π-орбиталями пригодными для обратного связывания (дативная связь).

4. В ковалентных соединениях следует также учитывать наличие вакантных орбиталей металла соответствующей симметрии и энергии для размещения электронных пар лигандов. Это, по-видимому, одна из основных причин того, что наинизшие значения координационных чисел (2 и 3) демонстрируют Ag, Au, Hg, у которых *d*-подуровень заполнен. Однако было бы неправильно сделать обратный вывод о том, что наиболее высокие координационные числа обнаружены для первых членов переходных и внутренних переходных рядов из-за наличия вакантных *d*- или *f*-орбиталей. Более вероятно, что высокие координационные числа достигаются за счет электростатического взаимодействия между крупными катионами с высоким зарядом и большим числом относительно неполяризуемых лигандов.

Ниже приведены типичные примеры стереохимических особенностей для различных координационных чисел.

Координационное число 2

Примеры для такого координационного числа фактически ограничиваются линейными ($D_{\infty h}$) комплексами меди(I), серебра(I), золота(I) и ртути(II). Наи-

более известен амминный комплекс $[H_3N\text{–}Ag\text{–}NH_3]^+$, который образуется при добавлении аммиака к водному раствору, содержащему катион серебра(I).

Координационное число 3 [12]

Это координационное число достаточно редкое и даже в $[HgI_3]^-$, обычно упоминаемом примере, оно зависит от природы противоиона. В $[SMe_3][HgI_3]$ атом Hg^{II} расположен в центре почти правильного треугольника, в вершинах которого находятся иодид-ионы (D_{3h}), тогда как в $[NMe_4][HgI_3]$ анион, по-видимому, полимеризуется в неплотно связанные цепи из 4-координированных атомов Hg^{II}. Характерная особенность других примеров — присутствие объемных лигандов. Так, комплексы $[Fe\{N(SiMe_3)_2\}_3]$, $[Cu\{SC(NH_2)_2\}_3]Cl$ и $[Cu(SPPh_3)_3]ClO_4$ обладают геометрией плоского треугольника.

Координационное число 4

Это координационное число очень распространено и ему отвечает либо тетраэдрическая (T_d), либо плоско-квадратная (D_{4h}) геометрия. Если комплекс образован катионом со сферически симметричной электронной конфигурацией, то лиганды будут располагаться на максимально большом удалении друг от друга, т.е. они займут вершины тетраэдра, в центре которого находится этот катион. Мы уже встречались с подобной ситуацией комплексных анионов типа BF_4^-. Тетраэдрическая конфигурация характерна и для комплексов переходных металлов в степенях окисления, соответствующих номеру группы, а также для ионов d^5 и d^{10}. Примерами могут служить $[MnO_4]^-$, $[Ni(CO)_4]$ и $[Cu(py)_4]^+$. Центральный катион с другой d-конфигурацией, в частности d^8, может приводить к плоско-квадратной геометрии, и комплексы Pd^{II} и Pt^{II} преимущественно плоско-квадратные. Следует отметить, что если различие в энергиях между тетраэдрической и плоско-квадратной формами незначительно, то могут существовать обе или могут происходить их взаимопревращения, как у ряда комплексов никеля(II) (с. 483). Варьирование M^I и X в комплексах меди(II) $M^I_2CuX_4$ приводит к ряду комплексных анионов, геометрия которых меняется от плоско-квадратной, например в $(NH_4)_2[CuCl_4]$, до почти тетраэдрической, например в $Cs_2[CuBr_4]$. На рис. 19.3 показано, что переход от плоско-квадратной к тетраэдрической геометрии требует поворота на 90° одной пары лигандов L, L и изменения на 19,5° углов LML, причем, по-видимому, осуществим непрерывный переход от одного крайнего случая к другому.

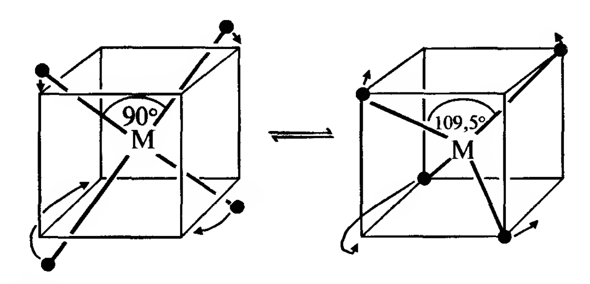
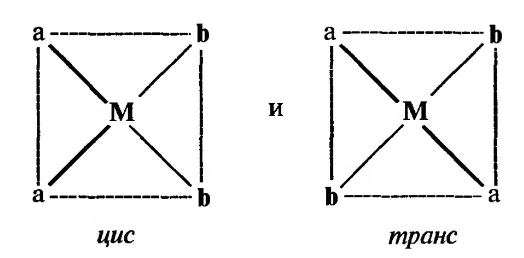


Рис. 19.3. Схема взаимопревращения плоско-квадратной и тетраэдрической геометрии

На примере четырехкоординационных комплексов удобно показать, каким образом методы препаративной химии использовали для выяснения стереохимии комплексных соединений. Для комплексов типа $[Ma_2b_2]$, где a и b — монодентатные лиганды, в случае тетраэдрической геометрии изомеры отсутствуют, тогда как для плоско-квадратных комплексов возможно существование *цис-* и *транс*-изомеров (см. ниже). Например, получение двух изомеров $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ послужило хорошим доказательством их плоского строения.

На основании только одного такого доказательства один из изомеров, по логике вещей, мог бы быть тетраэдрическим. На заре становления координационной химии считалось, что направления «побочных валентностей» фиксированы, что препятствовало бы осуществлению такой возможности. Данные рентгеноструктурного анализа продемонстрировали справедливость этого утверждения для комплексов Pt^{II}.



Координационное число 5

Пятикоординационные комплексы, известные в настоящее время для всех конфигураций от d^1 до d^9, гораздо более распространены, чем некогда предполагали. Можно выделить два предельных варианта стереохимии (рис. 19.4). Одним из первых достоверных примеров комплексов с КЧ 5 был квадратно-пирамидальный (C_{4v}) $[VO(acac)_2]$, в ко-

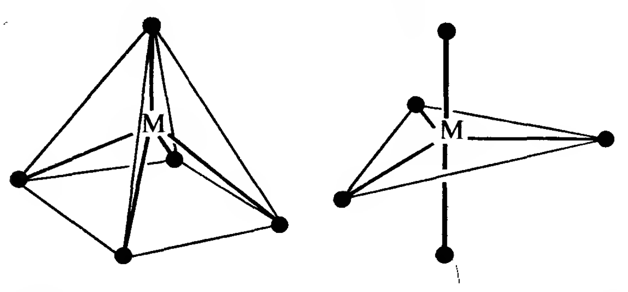


Рис. 19.4. Предельные структуры для КЧ 5

тором атом кислорода VO-группы находится в апикальной позиции. Однако структуры многих комплексов с таким координационным числом промежуточные между двумя предельными случаями, и, по-видимому, энергия, необходимая для их взаимопревращений, часто достаточно мала. Вследствие стереохимической нежесткости поведение ряда пятикоординационных соединений описывается как «подвижное». Это значит, что соединения существуют в двух или нескольких химически эквивалентных конфигурациях, которые переходят друг в друга с такой скоростью, что некоторые физические методы (обычно ЯМР) не различают отдельные конфигурации и вместо этого «видят» только их «усредние во времени». Если соединение ML_5 имеет геометрию тригональной бипирамиды (D_{3h}), то два лиганда должны быть аксиальными, а три — экваториальными, хотя возможен

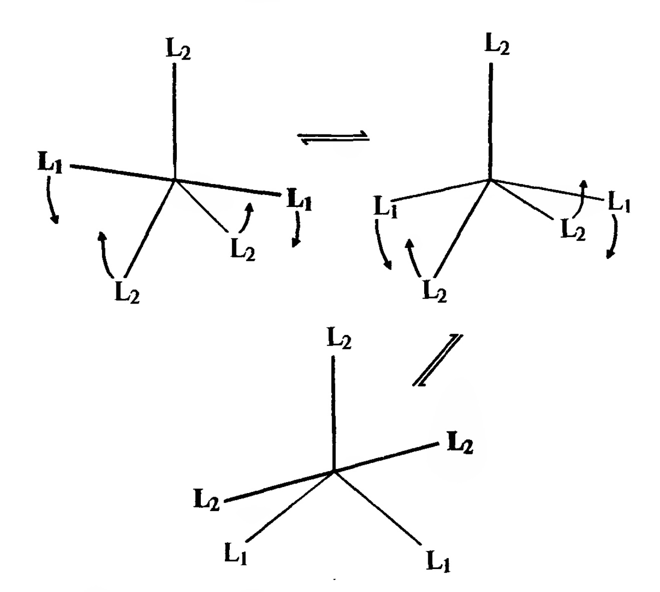


Рис. 19.5. Взаимное превращение тригонально-бипирамидальных конфигураций через квадратно-пирамидальный интермедиат. Обратите внимание, что лиганды L_1 — аксиальные для тригональной бипирамиды, показанной слева, становятся экваториальными для тригональной бипирамиды, показанной справа; одновременно два лиганда L_2 переходят из экваториальных в аксиальные

их обмен через квадратно-пирамидальный интермедиат (рис. 19.5). Такой механизм был предложен для объяснения причины неразличимости двух атомов углерода разного типа в спектре ЯМР ^{13}C тригонально-бипирамидального $Fe(CO)_5$ (с. 432). См. также обсуждение PF_5, т. 1, с. 466.

Координационное число 6

Это координационное число чаще всего встречается в комплексах переходных элементов. Для трех симметричных структур соединений типа $[Ma_4b_2]$ (рис. 19.6) возможны 3, 3 и 2 изомера соответственно. То же самое справедливо для соединений типа $[Ma_3b_3]$. Для определения стереохимии комплексов с КЧ 6 было синтезировано очень много подобных соединений, особенно с $M = Cr^{III}$ и Co^{III}, но ни в одном случае не было обнаружено более двух изомеров. Конечно, это было только доказательством «от противного» в пользу октаэдрического строения комплексов, однако огромный объем данных делал его весьма убедительным.

Прямое подтверждение было предложено в 1914 г. Вернером, впервые разделившим чисто неорганическое соединение на оптические изомеры (ни для плоской, ни для тригонально-призматической геометрии оптические изомеры не существуют).

$$\left[Co\left(\begin{matrix} OH \\ \diagup\;\diagdown \\ \diagdown\;\diagup \\ OH \end{matrix} Co(NH_3)_4\right)_3\right]^{6+}$$

Тем не менее нельзя считать, что каждый шестикоординационный комплекс является октаэдрическим. В 1923 г. был описан первый пример тригонально-призматической координации в слоистых

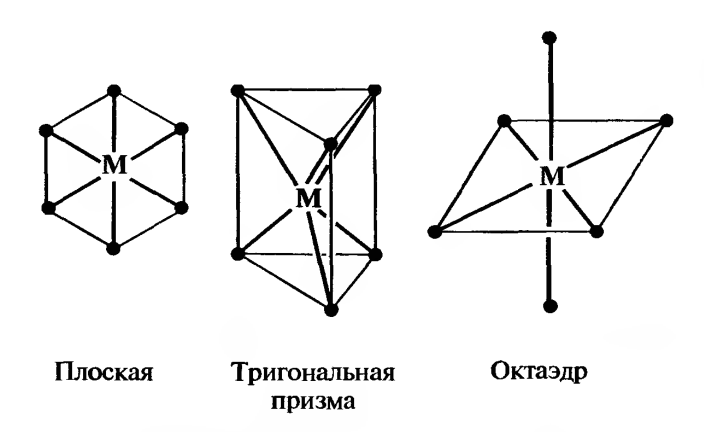


Рис. 19.6. Возможная геометрия для КЧ 6

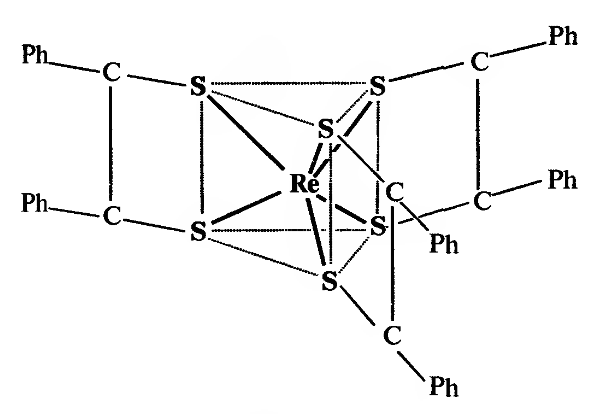
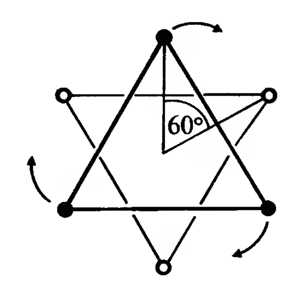
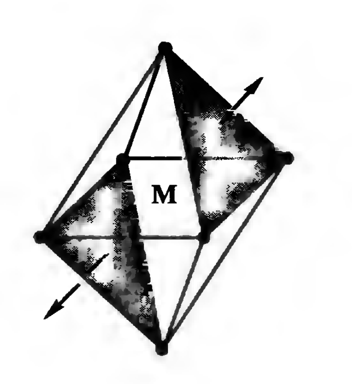


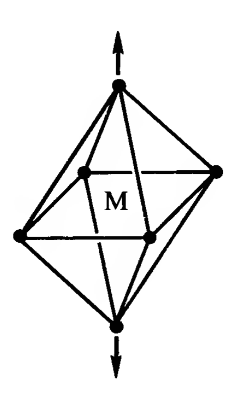
Рис. 19.7. Тригонально-призматическое строение $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$

структурах MoS_2 и WS_2. После 1965 г., когда была расшифрована структура $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$ (рис. 19.7), появились дополнительные примеры такого типа координации. Встречаются также промежуточные структуры, которые можно определить посредством угла скручивания, т.е. угла, на который одна грань октаэдра повернута относительно противоположной, вокруг оси третьего порядка октаэдра. Для превращения октаэдра в тригональную призму нужен поворот на 60°:



Фактически, подавляющее большинство шестикоординационных комплексов имеют геометрию октаэдра или искаженного октаэдра. Помимо рассмотренного выше скручивания возможны искажения еще двух типов, а именно тригональное и тетрагональное, обусловленные сжатием или растяжением вдоль оси третьего или четвертого порядка в октаэдре соответственно (рис. 19.8).





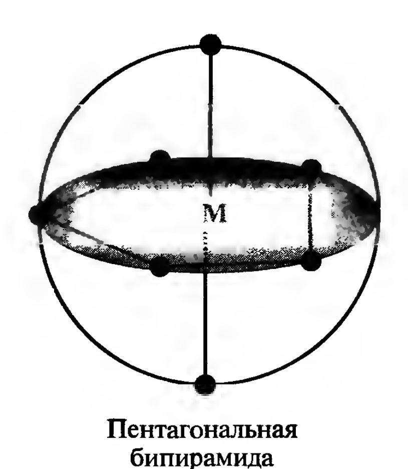
Тригональное растяжение Тетрагональное растяжение

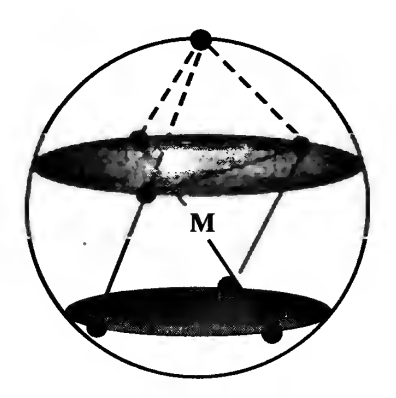
Рис. 19.8. Искажения октаэдрической геометрии

Координационное число 7

Этому координационному числу отвечают три основных координационных полиэдра: пентагональная бипирамида (D_{5h}), одношапочная тригональная призма (C_{2v}) и одношапочный октаэдр (C_{3v}). Два последних полиэдра получаются добавлением седьмого лиганда над одной из прямоугольных граней тригональной призмы либо над треугольной гранью октаэдра соответственно. Эти структуры могут быть изображены в виде координационных полиэдров, образованных атомами лигандов на поверхности описанных сфер (рис. 19.9).

Как и для других высоких координационных чисел, энергетические различия между этими структурами, по-видимому, очень небольшие. Такие факторы, как число противоионов и стереохимические требования хелатирующих лигандов, являются, ве-





Пентагональная бипирамида

Одношапочная тригональная призма

Одношапочный октаэдр

Рис. 19.9. Основные полиэдры для КЧ 7

9 2867

роятно, решающими, но предсказать *a priori* геометрию конкретного комплекса невозможно. У ионов $[ZrF_7]^{3-}$ и $[HfF_7]^{3-}$ пентагонально-бипирамидальное строение, тогда как двухзарядные анионы $[NbF_7]^{2-}$ и $[TaF_7]^{2-}$ имеют геометрию одношапочной тригональной призмы. Примером одношапочного октаэдра служит $[NbOF_6]^{3-}$.

Координационное число 8 [13, 14]

Наиболее симметричная возможная структура — куб (O_h), но, за исключением случаев протяженных ионных решеток, например в CsCl и CaF_2, по-видимому, почти всегда возникают искажения, приводящие к уменьшению межлигандного отталкивания (см. с. 592); наиболее важные структуры — квадратная антипризма (D_{4h}) и додекаэдр (D_{2d}) (рис. 19.10).

Следует напомнить, что эти формы очень близки по энергиям; отклонения от идеализированных структур затрудняют выбор той или иной из них, и фактически установленная конкретная структура должна быть результатом действия многих факторов. Так, например, геометрия $[TaF_8]^{3-}$, $[ReF_8]^{2-}$ и $[Zr(acac)_4]$ — квадратная антипризма, тогда как координационный полиэдр у $[ZrF_8]^{4-}$ и $[Mo(CN)_8]^{4-}$ — додекаэдр. Оба нитрата $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ и $[Ti(NO_3)_4]$ можно считать додекаэдрическими, причем структура первого несколько искажена. Каждый нитрат-ион бидентатен, но два атома кислорода неизбежно расположены близко друг от друга, поэтому строение комплексов легче представить в виде сплющенного тетраэдра из атомов азота, окружающих атом металла (с. 304).

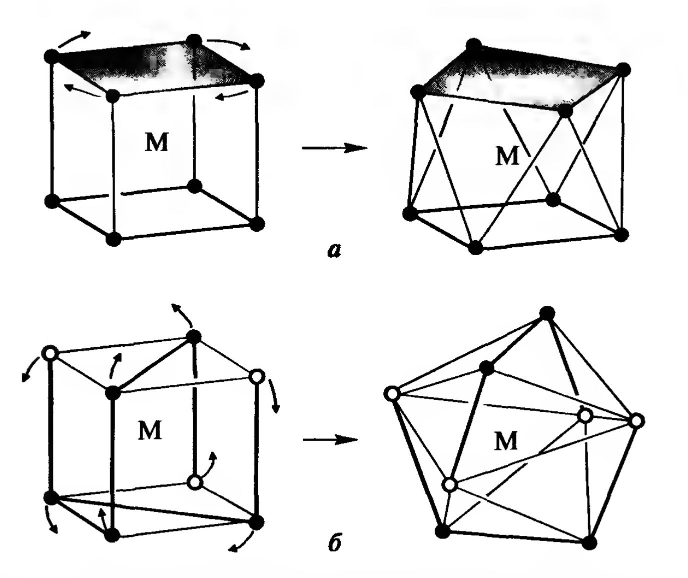
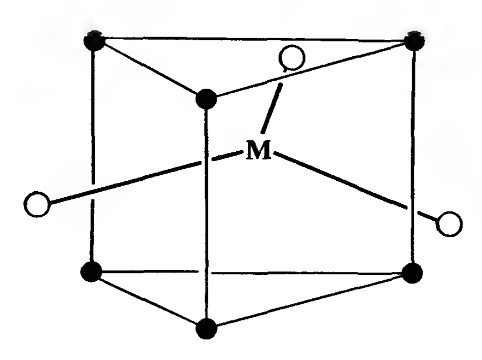


Рис. 19.10. Превращение куба в квадратную антипризму путем вращения одной грани на 45° (*а*); превращение куба в додекаэдр (*б*)

Координационное число 9

Стереохимия большинства 9-координационных комплексов приближается к трехшапочной тригональной призме (D_{3h}), которая образуется при расположении дополнительных лигандов над тремя прямоугольными гранями тригональной призмы:



Среди известных примеров такой координации — ряд гидратов солей лантанидов $[M(H_2O)_9]^{3+}$, а также $[ReH_9]^{2-}$. Последний комплекс интересен тем, что, по-видимому, только малые размеры H-лиганда допускают такое высокое КЧ для атома рения. Очень редко КЧ 9 отвечает геометрии одношапочной антипризмы (C_{4v}), девятый лиганд в которой расположен над одной из квадратных граней, как, например, в комплексном катионе $[(La(H_2O)_7Cl)_2]^{4+}$, имеющем мостиковый атом хлора.

Координационные числа выше 9

Такие высокие координационные числа весьма редки; сделать какие-либо обобщения о соответствующих структурах трудно, поскольку очень немногие из них определены точно. Высокие координационные числа характерны в основном для ионов легких лантанидов и актинидов, поэтому можно было бы предположить, что для их образования необходимо наличие вакантных и доступных *f*-орбиталей. Однако химическая связь в них преимущественно ионная; главное заключается в том, что эти элементы дают устойчивые катионы, заряды которых достаточно высоки для притяжения большого числа анионов, а сами эти катионы еще достаточно велики чтобы межлигандное отталкивание не было бы слишком сильным. Примерами комплексов с КЧ 10 служат $K_4[Th(H_2O)_2(O_2CCO_2)_4] \cdot 2H_2O$ (двухшапочная квадратная антипризма, D_{4d}) и

$[La(H_2O)_4(edta)]$. Более высокие координационные числа достигаются только у таких хелатирующих лигандов, как NO_3^-, SO_4^{2-} и 1,8-нафтиридин (**8**), донорные атомы которых расположены близко друг от друга (т.е. у лигандов, которые образуют цикл с небольшим углом на атоме металла). Хороший пример — комплекс $[La(dapbaH)(NO_3)_3]$ (см. также с. 593): пять донорных атомов лиганда dapbaH (т.е. 2,6-диацетилпиридинбис(гидразон бензойной кислоты), **9**) расположены в плоскости, а три атома азота (но не донорные атомы кислорода) трех бидентатных нитрат-ионов расположены в другой плоскости, перпендикулярной первой. В состав соединения $Mg_3Ce_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ входит комплексный ион $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$, в котором КЧ Се равно 12. Этот ион имеет геометрию искаженного икосаэдра, хотя его легче себе представить в виде октаэдра из атомов азота, расположенных вокруг Ce^{III}. Еще один пример — катион $[Pr(naph)_6]^{3+}$, где naph — 1,8-нафтиридин (**8**).

(**8**)

(**9**)

Известны более высокие координационные числа (вплоть до 16), особенно для металлоорганических соединений (с. 279–282) и борогидридов металлов (т. 1, с. 165).

Помимо координационных соединений, в которых центральный атом металла окружен полиэдром из донорных атомов, известно большое и все возрастающее число кластерных соединений [15–18], в которых группа из атомов металла удерживается вместе главным образом за счет связей М–М. Если атомов металла более трех, они сами образуют полиэдры, которые можно теоретически рассматривать как интермедиаты между моноядерными классическими комплексами и немолекулярными решеточными структурами бинарных и тройных соединений переходных металлов. Иногда делается различие между кластерами, устойчивость которых обусловлена связями М–М, и каркасными соединениями, которые связаны мостиковыми лигандами, однако этого не всегда придерживаются.

Кластерные и каркасные структуры широко распространены в химии элементов главных групп, особенно в химии бора (гл. 6). Для переходных элементов основной интерес представляют низшие галогениды элементов левой части *d*-блока и особенно карбонилы элементов правой части *d*-блока. Тот факт, что высоконуклеарные (т.е. крупные и сверхкрупные) кластеры металлов могут имитировать поведение металлических поверхностей («аналогия поверхность — кластер»), стимулировало химиков-синтетиков на поиски материалов с высокой каталитической активностью [19]. Такие материалы, особенно если они растворимы, могли бы помочь более глубокому пониманию каталитической активности металлических поверхностей. К сожалению, эти цели до сих пор, как правило, не достигнуты, и только в очень небольшом числе случаев каталитическая активность могла быть уверенно приписана самому кластеру, а не продуктам его фрагментации.

Эти и другие классы кластерных соединений более полно рассматриваются в последующих главах, посвященных химии металлов.

19.5. Изомерия [20]

Изомеры — это соединения, имеющие один и тот же химический состав, но различное строение. Для координационных соединений возможность существования изомеров очевидна. Ее значение для выявления стереохимии в ранний период исследований уже упоминалась, и, хотя целенаправленный синтез изомеров теперь не столь широко распространен, химики-синтетики должны быть осведомлены о возможном разнообразии получаемых соединений. Ниже рассмотрены важнейшие типы изомерии.

Конформационная изомерия

В принципе, этот тип изомерии (также известный как «политопная» изомерия) возможен для любого координационного числа, которому отвечают несколько известных структур. Однако для реального существования изомеры должны быть сравнимой устойчивости, а для того чтобы их можно было разделить, должен существовать значительный энергетический барьер, препятствующий их взаи-

мопревращению. Такое поведение ограничивается, главным образом, 4-координированным Ni^{II}, например в $[Ni\{P(CH_2Ph)Ph_2\}_2Cl_2]$, который известен как в планарной, так и тетраэдрической формах (с. 484).

Геометрическая изомерия

Этот тип изомерии особенно важен для плоско-квадратных и октаэдрических соединений, в которых лиганды, точнее донорные атомы, могут располагаться в соседних позициях (*цис*), или напротив друг друга (*транс*) (рис. 19.11).

Подобный тип изомерии существует и для октаэдрических комплексов $[Ma_3b_3]$, поскольку каждая тройка донорных атомов может занимать либо вершины одной октаэдрической грани (*гран*), или положения на меридиане октаэдра (*ос*) (рис. 19.12). Геометрические изомеры отличаются по многим физическим свойствам, среди которых диагностическое значение имеют дипольный момент и спектры в видимой и УФ-областях.

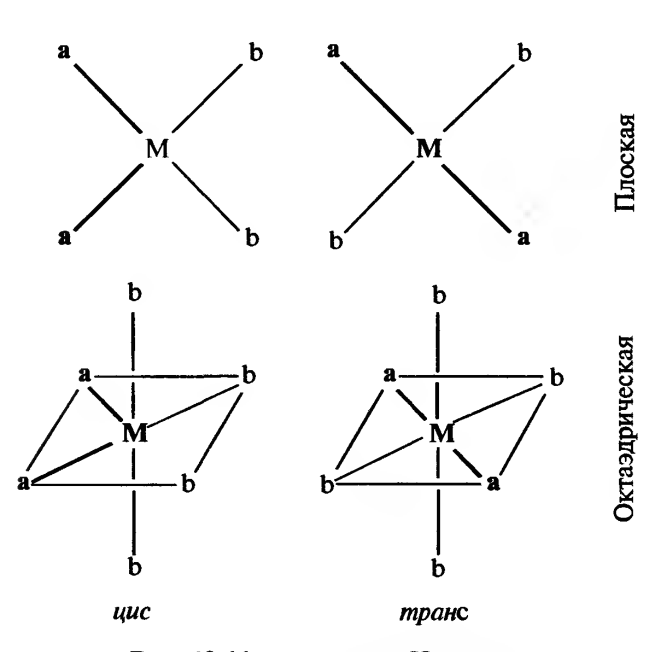


Рис. 19.11. *цис—транс*-Изомерия

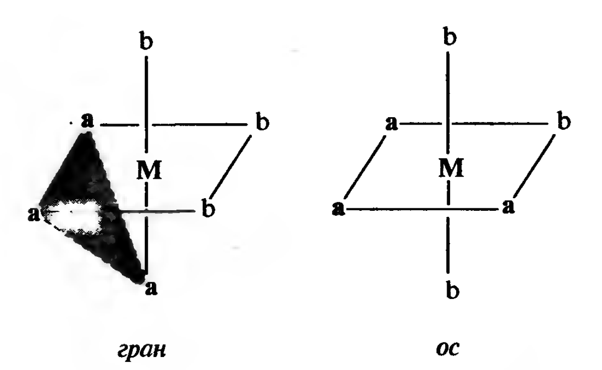


Рис. 19.12. Граневый и осевой изомеры

Оптическая изомерия

Оптические изомеры (энантиоморфы, энантиомеры) — это пары молекул, представляющие собой несовместимые зеркальные отображения друг друга. Эти изомеры обладают хиральностью (от греческого χειρ — рука); физико-химическое различие между ними сводится к тому, что один из них вращает плоскость поляризации поляризованного света влево, а другой — вправо. Они обозначаются как *laevo* (*l* или –) и *dextro* (*d* или +) изомеры.

Несколько примеров оптической изомерии известны для плоских и тетраэдрических комплексов с несимметричными бидентатными лигандами, однако намного больше случаев оптической изомерии демонстрируют октаэдрические комплексы с хелатирующими лигандами, например $[Cr(ox)_3]^{2-}$ и $[Co(edta)]^-$ (рис. 19.13).

Если присутствуют монодентатные лиганды, то расщепление октаэдрического комплекса (т.е. выделение двух оптических изомеров) служит доказательством того, что лиганды находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу. Разделение такого комплекса как $[Pt(en)_2Cl_2]$ доказывает, что это *цис*-изомер, в то время как из двух известных геометрических изомеров $[Cr(NH_3)_2(en)Cl_2]^+$ расщепляемый изомер должен иметь *цис-цис*-строе-

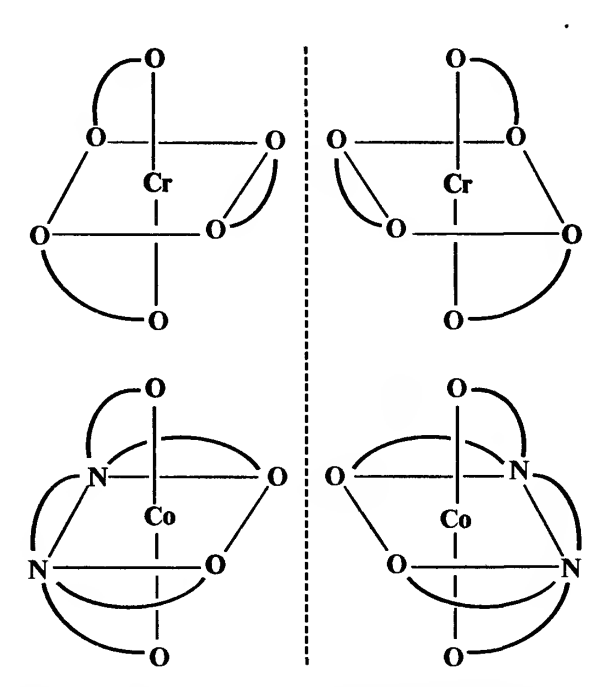


Рис. 19.13. Несовместимые зеркальные отображения

ние, поскольку зеркальные отображения *транс*-формы совместимы, т.е. идентичны.

Ионизационная изомерия

Этот тип изомерии встречается в том случае, если изомеры «поставляют» в раствор различные ионы. Ионизационная изомерия возможна в соединениях, состоящих из комплексных ионов и противоионов — потенциальных лигандов. Так, пары $[Co(NH_3)_5(NO_3)]SO_4$, $[Co(NH_3)_5(SO_4)]NO_3$ и $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$, $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$, а также ряд $[Co(en)_2Cl(NO_2)]SCN$, $[Co(en)_2Cl(SCN)]NO_2$, $[Co(en)_2(SCN)(NO_2)]Cl$ служат примерами ионизационных изомеров.

Гидратная изомерия — частный случай ионизационной изомерии — встречается тогда, когда молекулы воды могут быть как во внутренней, так и во внешней координационной сфере. Типичный пример — $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, существующий в трех различных формах: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (фиолетовая), $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (светло-зеленая) и $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (темно-зеленая). В водном растворе их можно легко различить с помощью $AgNO_3$, который немедленно осаждает 3, 2 и 1 моль хлорид-ионов (в расчете на моль комплекса) соответственно.

Связевая изомерия

Связевая изомерия в принципе возможна в любом соединении, содержащем амбидентатный лиганд. Однако то, что такой лиганд *при определенных условиях* может координироваться через любой из двух донорных атомов, отнюдь не является гарантией возможности выделения связевых изомеров с одним и тем же катионом. Фактически, связевые изомеры могут быть выделены только для очень небольшой части комплексов с амбидентатными лигандами; они ограничиваются, главным образом, комплексами с NO_2^- (т. 1, с. 432) и в меньшей степени с SCN^- (т. 1, с. 304). Примерами могут служить:

$$[Co(en)_2(NO_2)_2]^-,\ [Co(en)_2(ONO)_2]^-$$

и

$$[Pd(PPh_3)_2(NCS)_2],\ [Pd(PPh_3)_2(SCN)_2].$$

Следует отметить, что по традиции амбидентатные лиганды всегда записывают таким образом, что первым идет донорный атом, т.е. NO_2^- для нитро, ONO^- для нитрито, NCS^- для тиоцианато-N и SCN^- для тиоцианато-S комплексов. Для того чтобы отличить связевые изомеры, часто используют различия в инфракрасных спектрах, возникающие вследствие различий в химической связи.

Координационная изомерия

В соединениях, состоящих из комплексных катионов и комплексных анионов, различное распределение лигандов между ионами приводит к образованию следующих изомеров:

$$[Co(en)_3][Cr(CN)_6] \text{ и } [Cr(en)_3][Co(CN)_6]$$

$$[Cu(NH_3)_4][PtCl_4] \text{ и } [Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$$

$$[Pt^{II}(NH_3)_4][Pt^{IV}Cl_6] \text{ и } [Pt^{IV}(NH_3)_4Cl_2][Pt^{II}Cl_4]$$

Ясно, что возможны и другие промежуточные комплексы, но для приведенных примеров они не были выделены. Для координационных изомеров ожидаются существенные различия как в физических, так и в химических свойствах.

Когда два координационных центра не входят в состав отдельных ионов, а связаны мостиковыми группами, то различают «координационные изомеры положения», например:

$$[(NH_3)_4Co(\mu\text{-}OH)_2Co(NH_3)_2Cl_2]^{2+} \text{ и }$$

$$[Cl(NH_3)_3Co(\mu\text{-}OH)_2Co(NH_3)_3Cl]^{2+}$$

Полимеризационная изомерия

Соединения, молекулярные составы которых представляют собой кратные величины простой стехиометрии, относятся к полимерам строго говоря

только тогда, когда они образованы путем повторения простейшего звена. Однако название «полимеризационная изомерия» применяют весьма вольно в тех случаях, когда при сохранении одной и той стехиометрии молекулярное строение различно. Так, составу $Pt(NH_3)_2Cl_2$ отвечают три известных соединения, а именно: $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$ и $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$ (помимо *цис*- и *транс*-изомеров мономерного $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$). Составу $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ фактически отвечают 7 известных соединений. Очевидно, что изомеры должны существенно различаться по химическим и физическим свойствам, например электропроводности.

Лигандная изомерия

Если лиганд может существовать в различных изомерных формах, то, естественно, соответствующие комплексы также будут изомерами, часто называемыми «лигандные изомеры». Например, в $[Co(en)_2(NH_2C_6H_4Me)Cl]Cl_2$ толуидин может быть *орто*-, *мета*- или *пара*-изомером.

19.6. Координационная связь [21] (см. также т. 1, с. 191)

Концепция координационной связи как взаимодействия между катионом и ионом или молекулой, обладающей неподеленной парой электронов, может быть принята до точного определения природы этого взаимодействия. Действительно, очевидно, что характер химической связи в различных комплексах охватывает весь спектр от электростатической до ковалентной. Вот почему популярные в разное время различные теории были применимы и полезны, хотя они и основывались на очевидно противоречивых предположениях. Эта двойственность отражается в таких использовавшихся для описания координационной связи устаревших понятиях как «дативно-ковалентный», «семиполярный» и «коионный». Первое основывается на предложенной в 1927 г. идее Н. Сиджвика: координационная связь представляет собой ковалентную связь, которая образуется путем предоставления неподеленной пары электронов от донорного атома центральному атому металла. Поскольку благородные газы исключительно нереакционноспособны, то и соединения, атомы которых приобретают электронную конфигурацию благородного газа (путем обобществления или переноса электронов), также должны быть стабильными. Сиджвик предположил также, что атом металла в комплексе склонен окружать себя достаточным числом лигандов, чтобы число электронов вокруг него (его «эффективный атомный номер» или ЭАН) было бы равно числу электронов у следующего за ним благородного газа. Если бы это было верно, то атом металла имел бы разные координационные числа для разных степеней окисления, что справедливо далеко не всегда. Однако правило эффективного атомного номера все еще применяется для объяснения координационных чисел и структур простых карбонилов металлов.

Л. Полинг в своей *теории валентных связей* (ВС, 1931–1933 гг.) развил идею о предоставлении электронной пары, рассматривая орбитали атома металла, необходимые для размещения этой пары, а также стереохимические результаты их гибридизации. Таким образом он смог объяснить многое из того, что было известно в 1930-х гг. о стереохимии и кинетическом поведении комплексов. Кроме того, Полинг продемонстрировал диагностическую важность измерения магнитных свойств комплексов. К сожалению, эта теория не объясняет в достаточной степени спектральные характеристики, так что, в конце концов, она была вытеснена *теорией кристаллического поля* (КП).

Примерно тогда же, когда разрабатывалась теория ВС, Х. Бете, Дж. ван Флек и другие физики использовали теорию КП для объяснения окраски и магнитных свойств гидратированных солей переходных металлов (1933–1936 гг.). Эта теория основывается на том (химику это показалось бы слишком далеко идущим предположением), что координационная связь исключительно электростатическая. Тем не менее в 1950-х гг. ряд химиков-теоретиков применили ее для интерпретации электронных спектров комплексов переходных металлов. С тех пор теория КП успешно применялась для объяснения свойств ионов M^{II} и M^{III} первого переходного периода, особенно после введения поправок на возможность ковалентного связывания. (Эта теория часто излагается как *теория поля лигандов*, однако общего соглашения относительно такой терминологии не существует.)

Чтобы дать полное объяснение как ионного, так и ковалентного связывания, следует обратиться к *теории молекулярных орбиталей* (МО), которая подобно теориям ВС и КП была разработана в 1930-х гг. Создание мощных быстродействующих компьютеров и доступность программ, позволяющих быстро и надежно проводить полуэмпириче-

ские или неэмпирические (*ab initio*) расчеты, придали теории МО дополнительный импульс для развития. Однако для элементарного описания связывания все еще используют представление локализованных двуцентровых или трехцентровых связей в виде рисунков.

Фундаментальное положение теории МО заключается в том, что орбитали атома металла и лиганда перекрываются и комбинируются при условии, что они обладают примерно равной энергией и надлежащей симметрией. В одном из приближений соответствующие АО металла и атомные или молекулярные орбитали лиганда дают МО путем линейной комбинации атомных орбиталей (метод ЛКАО). Поскольку комбинациями значительно отличающихся по энергии орбиталей металла и лиганда можно пренебречь, то рассматривают только валентные орбитали.

В октаэдрическом комплексе ML_6 у атома металла есть шесть σ-орбиталей, т.е. e_g-пара *nd*-подуровня, а также $(n+1)s$- и три $(n+1)p$-орбитали. У каждого лиганда имеется по одной σ-орбитали (содержащей неподеленную пару электронов); эти орбитали комбинируются и образуют орбитали соответствующей симметрии, необходимой для перекрывания с σ-орбиталями атома металла (рис. 19.14). Шесть электронных пар лигандов занимают шесть наиболее низких по энергии МО, оставляя неаксиальные и, следовательно, не σ-связывающие t_{2g}-орбитали металла и разрыхляющие e_g^*-орбитали для размещения электронов самого атома металла. Центральная часть рисунка такая же, как и для e_g/t_{2g}-расщепления в теории КП, с той разницей, что e_g^*-орбитали теперь приобретают отчасти характер орбиталей лигандов, что подразумевает некоторую степень ковалентности. Чем ниже по энергии орбитали лигандов относительно атомных орбиталей металла, тем ближе связывание к электростатическому пределу. Наоборот, чем ближе по энергии орбитали лигандов к атомным орбиталям металла, тем все в большей степени связывание может быть описано как предоставление лигандом электронной пары (как в теории ВС). Действительно, в связывающие МО вносят вклад как раз те орбитали металла, которые использовались в теории ВС для получения d^2sp^3-гибридных орбиталей для размещения предоставляемых лигандами электронных пар.

Если у лиганда имеются орбитали и π-, и σ-симметрии, то ситуация коренным образом меняется из-за перекрывания π-орбиталей с t_{2g}-орбиталями металла. Возможны две ситуации: или π-орбитали

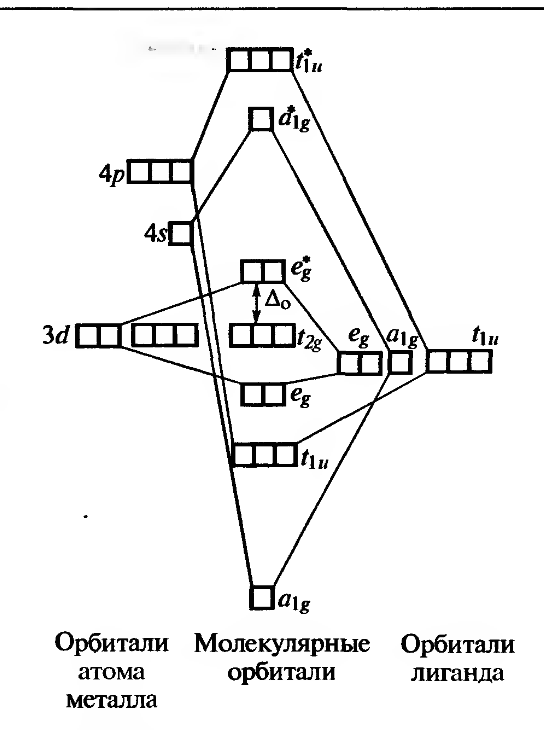


Рис. 19.14. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для октаэдрического комплекса переходного элемента первого длинного периода (на этой упрощенной диаграмме показаны только σ-взаимодействия)

лиганда вакантны и выше по энергии, чем t_{2g}-орбитали металла, или они заполнены и ниже по энергии относительно t_{2g}-орбиталей металла (рис. 19.15). В первом, наиболее важном, случае возрастает Δ_o — разность энергий t_{2g}- и e_g^*-орбиталей металла [1]. Примерами служат комплексы с такими лигандами, как CO, NO^+ и CN^-. Этот тип ковалентности, называемый π- или обратным (дативным) связыванием, позволяет удовлетворительно объяснить устойчивость соединений типа карбонилов металлов (с. 266–269).

Если величина Δ_o достаточно большая, то электроны, которые иначе оставались бы неспаренными на e_g-орбиталях, могут быть вынуждены вместо этого спариваться на более низких t_{2g}-орбиталях. Таким образом, для ионов металлов, имеющих конфигурацию d^4, d^5, d^6 и d^7, в зависимости от величины Δ_o существуют две возможности. Если величина Δ_o мала (по сравнению с энергией электрон-электронного отталкивания в пределах одной орбитали), то максимально возможное число электронов остаются неспаренными («спин-свободная» или «высокоспиновая» конфигурации). Если величина Δ_o достаточно велика, то электроны вынуждены спариваться на более низком t_{2g}-уровне («спин-спаренная» или «низкоспиновая» конфигурации). Изложенное выше обобщено на рис. 19.16.

[1] Иногда в литературе вместо обозначения Δ_o используют обозначение $10Dq$. — *Прим. перев.*

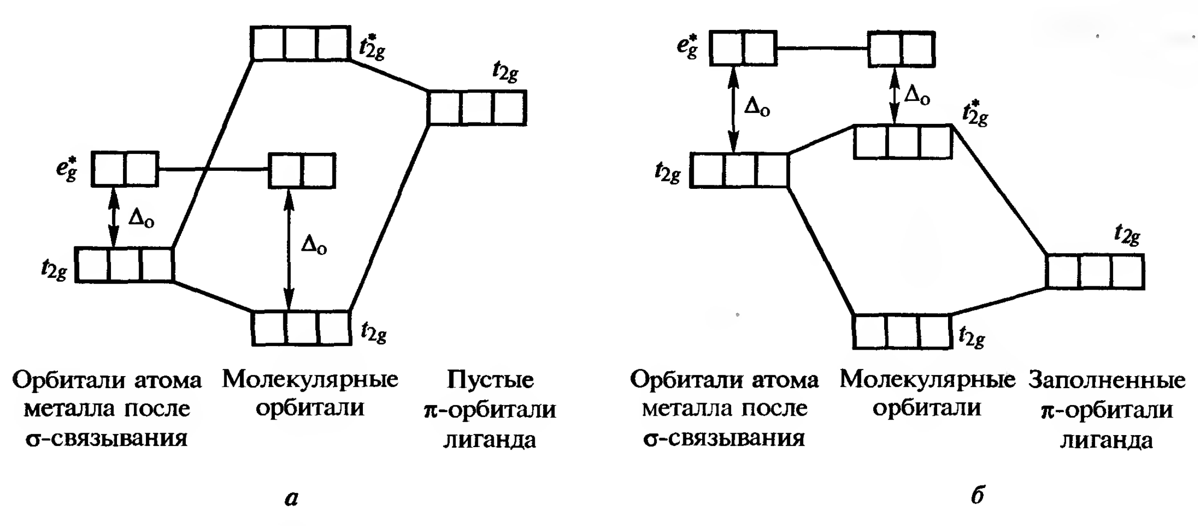


Рис. 19.15. Возможное влияние π-связывания на Δ_o: *а* — π-орбитали лиганда пустые; *б* — π-орбитали лиганда заполнены

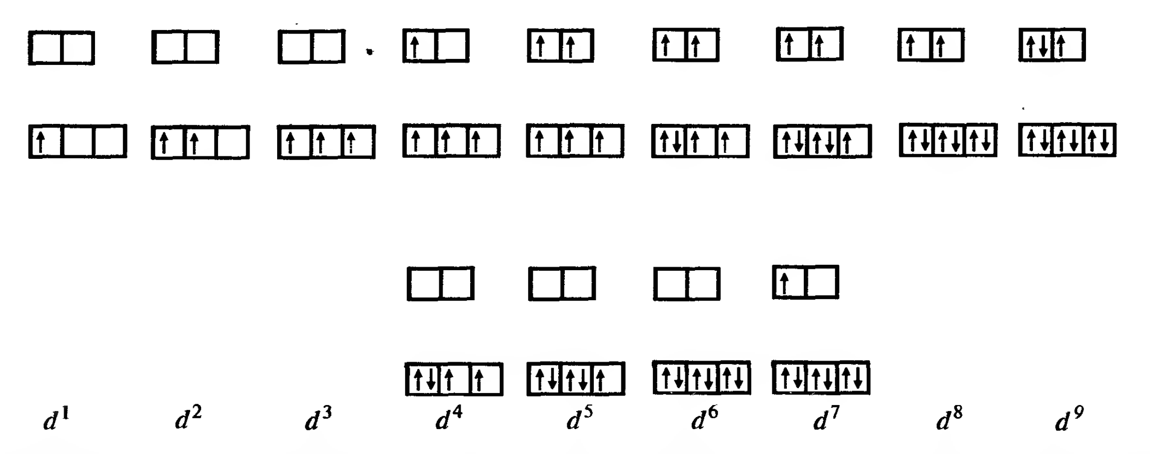


Рис. 19.16. Возможные высоко- и низкоспиновые конфигурации для иона переходного металла в октаэдрическом кристаллическом поле

Подобным образом можно применить теорию МО для рассмотрения значительно более сложных случаев тетраэдрических и плоско-квадратных комплексов.

19.7. Металлоорганические соединения

В этом разделе дан краткий обзор обширной и быстро развивающейся области металлоорганической химии. Термин *металлоорганический* в какой-то степени неясен, поскольку определения *металл* и *органический* сами по себе не всегда точны. Мы будем использовать этот термин по отношению к соединениям, содержащим по крайней мере одну связь М–С. К ним относятся комплексы металлов с такими лигандами, как CO, CO_2, CS_2 и CN^-, в отличие от «ионных» соединений типа NaCN или ацетата натрия. К металлоорганическим соединениям не относятся также алкоксиды металлов $M(OR)_n$ и комплексы металлов с такими органическими лигандами, как C_5H_5N, PPh_3, OEt_2, SMe_2 и т.д., содержащими отличный от углерода донорный атом. Рекомендации относительно того, что собой представляет «металл», в большинстве случаев основываются на литературных данных, и такие элементы как B, Si, Ge; As, Sb; Se и Te часто также относят к металлам. Однако нецелесообразно рассматривать в качестве металлов все элементы, электроотрицательность которых меньше чем у углерода, поскольку тогда I, S и P относились бы к металлам. Карбиды металлов (т. 1, с. 280) и соединения включения (интеркалаты) графита (т. 1, с. 276) так же, как правило, исключают из рассмотрения. Более подробное обсуждение металлоорганических соединений дано для каждого отдельного элемента в соответствующих главах.

Никакая другая область химии не преподносит столько сюрпризов и не порождает столько сомнений и вопросов, как химия металлоорганических

соединений, которая в целом продолжает чрезвычайно активно развиваться. Каждый год приносит богатый урожай новых и неожиданных структурных типов. Наряду с получившими награды элегантными и изящными синтетическими работами происходит очень много случайных открытий, в том числе и ранее совершенно неизвестных реакций. Химики-синтетики занимаются либо «авантюрными» синтезами, либо разрабатывают интеллектуальные решения (либо сочетают и то и другое); специалисты по структурной химии способны довести свои методики до совершенства для идентификации образующихся веществ; химики-теоретики и специалисты по кинетике реакций, конечно, не блистают в прогнозировании, но предлагаемые ими объяснения различных фактических данных непрерывно развивающейся области науки играют неоценимую роль, а иногда и опережают экспериментаторов; химики-технологи применяют на практике и дополняют результаты лабораторной науки, разрабатывая многочисленные каталитические процессы огромной важности. Эта область химии не новая, но она очень изменилась после 1952 г., когда была определена «сэндвичевая» структура дициклопентадиенилжелеза (ферроцена) [22, 23]. (См. учебники и обзоры [24–27], а также ежегодные издания [28, 29].)

Классификация лигандов и присоединенных групп, встречающихся в металлоорганических соединениях, приведена в табл. 19.2 (см. также следующие разделы). Вопросы, касающиеся общей химии углерода, выделены при более подробном обсуждении металлоорганической химии отдельных элементов, например Li (т. 1, с. 104), Be (т. 1, с. 126), Mg (т. 1, с. 131) и т.д. в других разделах.

19.7.1. Моногапто-лиганды

Алкил- и арилпроизводные многих металлов главных групп уже были рассмотрены в предыдущих главах. Интересно, что соединения типа $PbMe_4$ и $PbEt_4$ производятся в огромном масштабе, превышающем производство остальных металлоорганических соединений вместе взятых (т. 1, с. 350). Алкильные и арильные группы обычно рассматриваются как одноэлектронные доноры, но важно помнить, что даже одноэлектронный моногапто-донор может образовывать связи с более чем одним атомом металла, например с двумя в Al_2Me_6 (т. 1, с. 246), с тремя в $Li_4Bu^t_4$ (т. 1, с. 106) и четырьмя в $[Li_4Me_4]_n$. Аналогично, η^1-лиганд типа CO, который часто рассматривают как двухэлектронный донор, может образовывать связи одновременно с одним, двумя или

Таблица 19.2. Классификация металлоорганических лигандов в соответствии с числом присоединенных атомов углерода [a]

Число	Примеры
η^1, моногапто	Алкил (—R) арил (—Ar), перфтор (—R_f), ацил (—C(=O)R), σ-аллил (—$CH_2CH{=}CH_2$), σ-этинил (—C≡CR), CO, CO_2, CS_2, CN^-, изоцианид (RNC)
	карбен (=CR_2, =C(OR′)R, =C(OR)NHAr, =C-цикло и т.д.)
	карбин (≡CR, ≡CAr), карбидо (C)
η^2, дигапто	Алкен (>C=C<), перфторалкен (например, C_2F_4)
	алкин (—C≡C—) и т.д. [несопряженные диены — бис-дигапто]
η^3, тригапто	π-Аллил (>C—C—C<)
η^4, тетрагапто	Сопряженные диены (например, бутадиен), производные циклобутадиена
η^5, пентагапто	Диенил (например, циклопентадиенильные и циклогептадиенильные производные)
η^6, гексагапто	Арен (например, бензол, замещенные бензолы), циклогептатриен, циклоокта-1,3,5-триен
η^7, гептагапто	Тропилий (циклогептатриенил)
η^8, октагапто	Циклооктатетраен

[a] Многие лиганды могут присоединяться разными способами, например, аллил может быть η^1 (σ-аллил) или η^3 (π-аллил); циклооктатетраен может быть η^4 (1,3-диен), η^4 (хелатирующий, 1,5-диен), η^6 (1,3,5-триен), η^6 (бис-1,2,3,-5,6,7-π-аллил), η^8 (1,3,5,7-тетраен) и т.д.

тремя атомами металла (с. 269). Таким образом, важно различать а) число атомов углерода в органической группе, прочно связанных с атомом металла), б) связность с металлом (число атомов металла, одновременно связанных с органической группой) и в) число электронов лиганда, формально участвующих в образовании связи с атомом (атомами) металла. Связность с металлом также следует отличать от координационного числа атома углерода, которое учитывает и все другие присоединенные к нему атомы или группы. Например, мостиковые атомы углерода в Al_2Me_6 представляют собой моногапто-лиганды с координационным числом 5, а связность с металлом равна 2.

Несмотря на то что алкильные производные цинка были впервые описаны Э. Франкландом в 1849 г., а алкилы и арилы большинства элементов главных групп были получены и зачастую всесторонне изучены в течение последуюших 100 лет, даже в конце 1960-х гг. очень мало соединений подобного типа было известно для переходных металлов. Импульсом для активных исследований послужило предположение [30, 31] о том, что связи M–C с участием переходных элементов не являются по своей природе слабыми и что кинетически стабильные комплексы можно получить подбором соответствующей органической группы. В частности, применение групп, не имеющих β-атома водорода (например, $-CH_2Ph$, $-CH_2CMe_3$ и $-CH_2SiMe_3$), часто приводит к образованию стабильных комплексов, поскольку предотвращает по крайней мере один путь легкого разложения, а именно, β-элиминирование.

$$L_nM{-}C{-}C{-}H \underset{\text{гидрометаллирование}}{\overset{\beta\text{-элиминирование}}{\rightleftharpoons}} L_nMH + {>}C{=}C{<}$$

Обратная реакция (образование алкилов металла при присоединении алкенов к M–H) лежит в основе некоторых важных каталитических процессов, таких как гидрирование, гидроформилирование, гидроборирование и изомеризация алкенов. Хорошим примером разложения посредством β-элиминирования служит следующая внутримолекулярная реакция первого порядка:

$$[Pt(Bu)_2(PPh_3)_2] \longrightarrow 1\text{-}C_4H_8 + [Pt(Bu)(H)(PPh_3)_2] \longrightarrow \textit{н}\text{-}C_4H_{10} + [Pt(PPh_3)_2]$$

Реакции β-элиминирования достаточно хорошо изучены, однако их значение не следует преувеличивать, поскольку возможны и другие процессы разложения, а именно:

гомолитический распад, например

$$HgPh_2 \longrightarrow Hg + 2Ph;$$

восстановительное элиминирование, например

$$[Au^{III}Me_3(PPh_3)] \longrightarrow [Au^{I}Me(PPh_3)] + C_2H_6$$

биядерное элиминирование (или образование Bu-радикалов), например

$$2[Cu(Bu)(PBu_3)] \longrightarrow 2Cu + 2PBu_3 + \textit{н}\text{-}C_4H_{10} + 1\text{-}C_4H_8$$

α-элиминирование с образованием карбенового комплекса, например,

$$[Ta(CH_2CMe_3)_3Cl_2] + 2LiCH_2CMe_3 \longrightarrow 2LiCl + \text{“}[Ta(CH_2CMe_3)_5]\text{”} \xrightarrow{\alpha\text{-элиминирование}} CMe_4 + [Ta(CH_2CMe_3)_3({=}C{<}^{H}_{CMe_3})]$$

Можно увеличить устойчивость η^1-алкил- и η^1-арилпроизводных переходных металлов путем включения в комплекс других стабилизирующих лигандов, даже если сами по себе они не требуются. Особенно эффективны потенциальные π-акцепторы (см. ниже), например $AsPh_3$, PPh_3, CO или η^5-C_5H_5, в сочетании с более тяжелыми переходными металлами, поскольку образование прочных связей препятствует участию этих координационных позиций в разложении по согласованному механизму. Можно также использовать стерическую защиту. Подобные аргументы были использованы для объяснения наблюдаемого возрастания устойчивости η^1-комплексов в ряду алкил < арил < *о*-замещенный арил < этинил (–C≡CH)

Следующую группу η^1-лигандов составляют изоэлектронные частицы CO, CN^- и RNC. Они тесно связаны с другими 14-электронными (10 валентных электронов) лигандами, например N_2 и NO^+ (а также с третичными фосфинами, арсинами и органическими сульфидами, селенидами и т.д.), и только наличие донорного атома углерода позволяет причислять комплексы с этими лигандами к металлоорганическим соединениям. Указанные лиганды обладают характерными донорными свойствами, отличающими их от простых доноров электронной

пары (оснований Льюиса, т. 1, с. 191). Эти свойства были успешно интерпретированы с точки зрения синергизма (взаимно усиливающего взаимодействия) между σ-донорным связыванием за счет передачи электронной пары от лиганда к атому металла и обратным π-донорным связыванием за счет передачи электронной плотности от металла к лиганду, как это рассмотрено ниже. Монооксид углерода CO, несомненно, наиболее важный и наиболее изученный из всех металлоорганических лигандов, относится к этой группе так называемых π-акцепторных лигандов. Современные представления об образовании химической связи в комплексах схематично обобщены на рис. 19.17 и 19.18. На рис. 19.17 представлена диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для гетероядерной двухатомной молекулы CO. Атомные орбитали атома O расположены ниже атомных орбиталей атома C вследствие более высокого эффективного заряда ядра в атоме кислорода; следовательно, орбитали атома O дают больший вклад в связывающие МО, а орбитали атома C — в разрыхляющие МО. Видно, что все связывающие МО заполнены, так что можно сказать, что молекула CO имеет тройную связь (:C≡O) с неподеленной парой электронов на атоме углерода, малодоступной для передачи акцептору. На рис. 19.18,*а* показано формирование σ-связи путем предоставления неподеленной пары на соответствующим образом направленную гибридную орбиталь атома M; на рис. 19.18,*б* показана одновременная обратная передача электронов с заполненных *d*-орбиталей металла на вакантные разрыхляющие орбитали CO с π-симметрией относительно оси связывания (1 узел). Это сразу объясняет, почему CO, очень слабый σ-донор по отношению к таким кислотам Льюиса как BF_3 и $AlCl_3$, образует прочные комплексы с переходными элементами: смещение π-электронной плотности от M к C приводит к тому, что лиганд приобретает некоторый отрицательный заряд, что усиливает его силу как σ-донора. Уже имеющийся отрицательный заряд на CN^--ионе увеличивает его σ-донорную способность, но ослабляет π-акцепторную. Так можно объяснять особенности

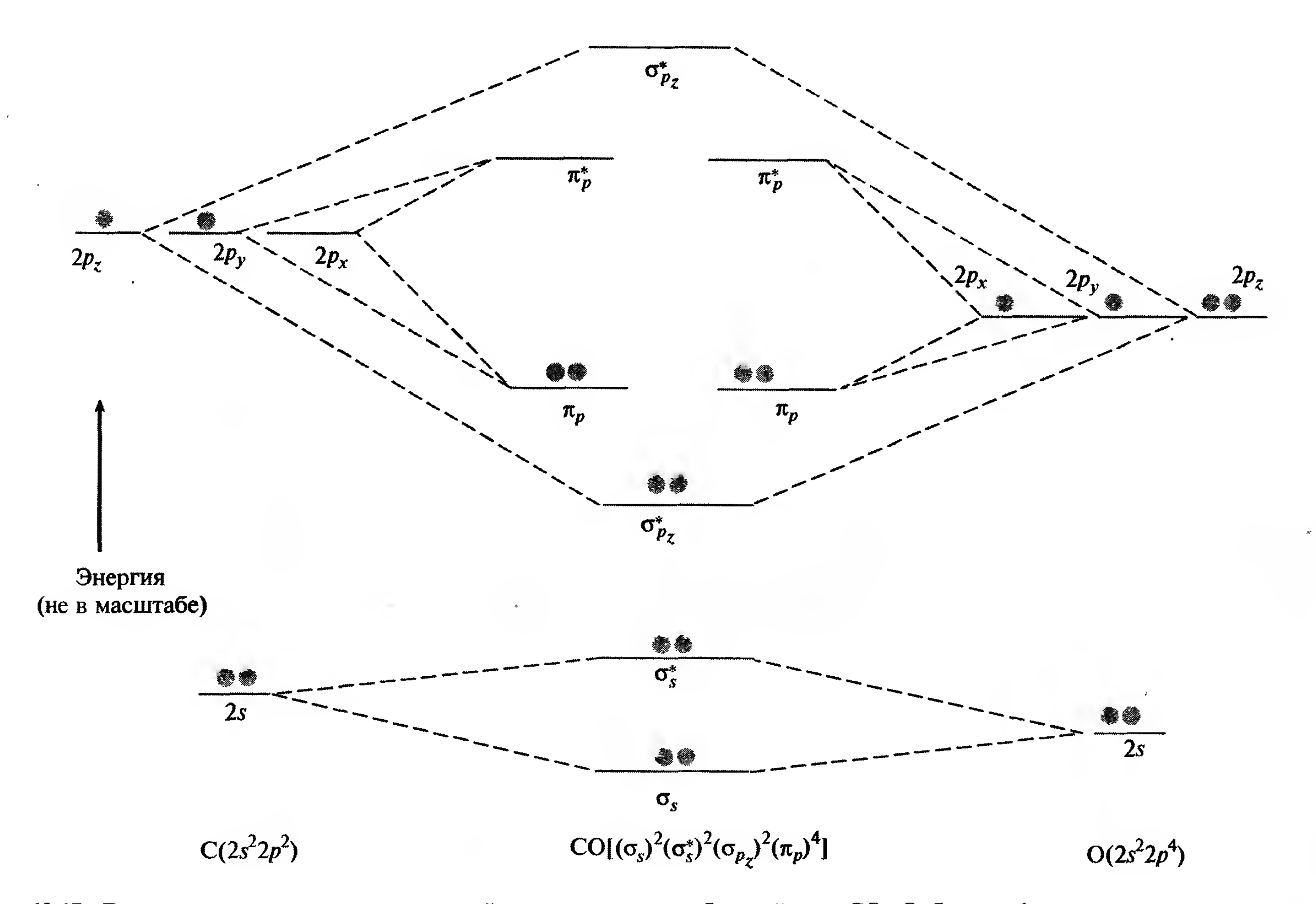


Рис. 19.17. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для CO. Орбитали 1*s* опущены, как не дающие вклада в связывание. Рассмотрение на более высоком уровне позволило бы некоторое смешение орбиталей 2*s* и 2*p* в направлении связывания (*z*), как показано на орбитальной диаграмме (рис. 19.18)

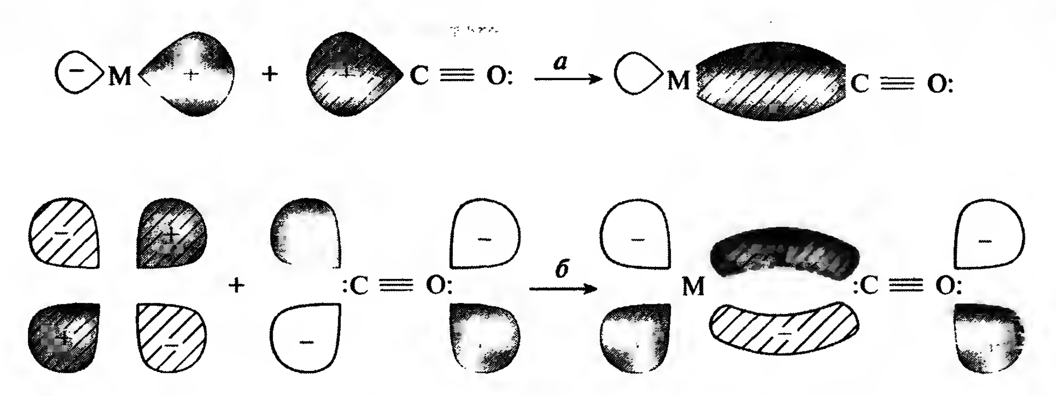


Рис. 19.18. Схематичное представление перекрывания орбиталей, приводящего к образованию связи M–CO: *а* — σ-перекрывание и передача неподеленной пары на атоме C на вакантную (гибридную) орбиталь металла с образованием σ-связи M ← C; *б* — π-перекрывание и передача электронов от заполненных d_{xz}- или d_{yz}-орбиталей атома металла на вакантную разрыхляющую π^*_p-орбиталь CO с образованием π-связи M → C

химического поведения, учитывая, что эффективность σ-доноров уменьшается в ряду $CN^- > RNC > NO^+ \approx CO$, тогда как π-акцепторов — в обратной последовательности: $NO^+ > CO \gg RNC > CN^-$. Очевидно, что подача электронов на разрыхляющие орбитали CO ослабляет связь между атомами C и O, что проявляется в некотором увеличении межатомного расстояния (0,1128 нм в свободном CO и ~0,115 нм во многих комплексах). При этом уменьшается и силовая постоянная для связи C–O, а следовательно, становится объяснимым понижение частоты валентных колебаний в ИК-спектрах с 2143 $см^{-1}$ в свободном монооксиде углерода до 2125–1850 $см^{-1}$ для концевых лиганов CO в нейтральных карбонилах.

Существование устойчивых нейтральных карбонилов ограничивается элементами центральной части *d*-блока (табл. 19.3), у которых имеются низкие по энергии вакантные орбитали, чтобы принимать σ-донорные неподеленные пары электронов, а также заполненные *d*-орбитали для обратного π-донорного взаимодействия. Вне этой области карбонилы или очень неустойчивы (например, карбонилы меди, серебра, с. 520), или являются анионами, или образуются только с дополнительными лигандами (помимо CO) для стабилизации соединений. Молекула CO может быть замещена изоэлектронными «эквивалентами» — $2e^-$, H^-, $2H^\bullet$ или L (ср. с боранами и карборанами (т. 1, с. 175)). Средняя энергия разрыва связи *D*(M–CO) (кДж · $моль^{-1}$) возрастает в ряду $Cr(CO)_6$ — 109, $Mo(CO)_6$ — 151, $W(CO)_6$ — 176, а также в последовательности $Mn_2(CO)_{10}$ — 100, $Fe(CO)_5$ — 121, $Co_2(CO)_8$ — 138, $Ni(CO)_4$ — 147.

Молекула CO может выступать как концевой лиганд, как асимметричный или симметричный мостиковый лиганд (μ_2-CO) и как тройной мостиковый лиганд (μ_3-CO):

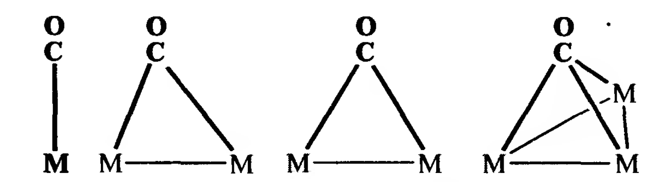
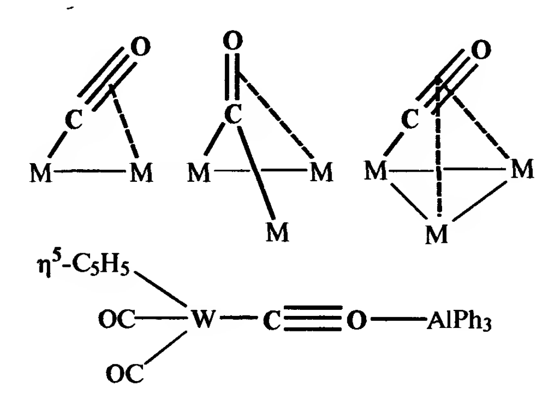


Таблица 19.3. Известные нейтральные бинарные карбонилы металлов

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Ti	$V(CO)_6$	$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$ $Fe_2(CO)_9$ $Fe_3(CO)_{12}$	$Co_2(CO)_8$ $Co_4(CO)_{12}$ $Co_6(CO)_{16}$	$Ni(CO)_4$	Cu	
	Zr	Nb	$Mo(CO)_6$	$Tc_2(CO)_{10}$ $Tc_3(CO)_{12}$	$Ru(CO)_5$ $Ru_2(CO)_9$ $Ru_3(CO)_{12}$	$Rh_2(CO)_8$ $Rh_4(CO)_{12}$ $Rh_6(CO)_{16}$	Pd	Ag	
	Hf	Ta	$W(CO)_6$	$Re_2(CO)_{10}$	$Os(CO)_5$ $Os_2(CO)_9$ $Os_3(CO)_{12}$	$Ir_2(CO)_8$ $Ir_4(CO)_{12}$ $Ir_6(CO)_{16}$	Pt	Au	

[а] Осмий образует также $Os_5(CO)_{16}$, $Os_5(CO)_{19}$, $Os_6(CO)_{18}$, $Os_6(CO)_{20}$, $Os_7(CO)_{21}$ и $Os_8(CO)_{23}$. Карбонилы элементов, выделенных серым фоном, или очень неустойчивы, или являются анионами, либо требуют для стабилизации дополнительных лигандов помимо CO.

Во всех случаях CO действует как η^1-лиганд, но связность с металлом возрастает от 1 до 3. Следует отметить, что для μ_2-мостиковых карбонилов угол M–C(O)–M обычно очень острый (77–80°), тогда как в органических карбонилах угол C–C(O)–C равен, как правило, 120–124°. Это предполагает существенные различия в способах связывания в этих двух случаях и указывает на вероятность 2-электронной 3-центровой связи (т. 1, с. 156) в мостиковых карбонилах металлов. Группа CO может выступать и как дигапто-лиганд: структурные исследования свидетельствуют о том, что одна или две π^*-орбитали молекулы CO вносят свой вклад в η^2-связывание с одним или двумя атомами металла [32]. В аддукте $AlPh_3$ был обнаружен бис-η^1-мостик [33], напоминающий мостиковое связывание для изоэлектронного лиганда CN^- (т. 1, с. 302):



Многочисленные примеры карбонилов металлов даны в главах, посвященных химии конкретных переходных элементов. Монооксид углерода обладает также непревзойденной способностью стабилизировать кластеры металлов и внедряться в связь M–C (т. 1, с. 291).

Основные способы получения карбонилов следующие:

а) непосредственное взаимодействие, например:

$$Ni + 4CO \xrightarrow{30\,°C,\,1\,атм} Ni(CO)_4$$

$$Fe + 5CO \xrightarrow{200\,°C,\,200\,атм} Fe(CO)_5$$

б) восстановительное карбонилирование, например:

$$OsO_4 + 9CO \xrightarrow{250\,°C,\,350\,атм} Os(CO)_5 + 4CO_2$$

$$RuI_3 + 5CO + 3Ag \xrightarrow{175\,°C,\,250\,атм} Ru(CO)_5 + 3AgI$$

$$WCl_6 + 3Fe(CO)_5 \xrightarrow{100\,°C} W(CO)_6 + 3FeCl_2 + 9CO$$

в) фотолиз или термолиз, например:

$$2Fe(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} Fe_2(CO)_9 + CO$$

$$2Co_2(CO)_8 \xrightarrow{70\,°C} Co_4(CO)_{12} + 4CO$$

Из других классов органических моногапто-лигандов, перечисленных в табл. 19.2, следует отметить карбены (=CR_2), карбины (≡CR) и карбидо-лиганды (C). Э. Фишер и А. Маасбел [34] впервые сообщили об устойчивых карбеновых комплексах в 1964 г. Вначале эти комплексы были следующего состава

$$[W(CO)_5(:C{<}^{OMe}_{R})]$$

и только в 1968 г. было опубликовано сообщение о первом гомоядерном карбеновом комплексе $[Cr(CO)_5(:C{<}^{CPh}_{CPh})]$ (циклопропенилиден, C=C связь между CPh). Карбен, в состав которого входила метиленовая группа :CH_2, был выделен лишь в 1975 г. [35].

$$[Ta(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Me_3] \xrightarrow{Ph_3CBF_4} [Ta(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Me_2]^+BF_4^- \xrightarrow{\text{основание}} [Ta(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(Me)(:CH_2)]$$

Другие способы получения карбеновых комплексов таковы:

$$[W(CO)_6] + LiR \xrightarrow{Et_2O} [W(CO)_5(C{<}^{OLi(OEt_2)_n}_{R})] \xrightarrow{Me_3OBF_4} [W(CO)_5(:C{<}^{OMe}_{R})]$$

$$[\textit{цикло}\text{-}(PhC)_2CCl_2] + Na_2Cr(CO)_5 \xrightarrow[-20\,°C]{ТГФ} [Cr(CO)_5(:C{<}^{CPh}_{CPh})]$$

Формальная степень окисления металла равна нулю. Как и предполагалось, длины связей M–C несколько короче по сравнению с длинами связей M–R в алкилах, но они существенно длиннее, чем связи M–CO, т.е. порядок связи M–C меньше двух, например:

в $[Ta(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(Me)(CH_2)]$ Ta–CH_2 0,2206 нм
Ta–CH_3 0,225 нм

в $[W(CO)_5\{C(OMe)Ph\}]$ W–C(OMe)Ph 0,205 нм
W–CO 0,189 нм

в $[Cr(CO)_4\{C(OMe)Me\} \cdot (PPh_3)]$ Cr–C(OMe)Me 0,204 нм
Cr–CO 0,186 нм.

Карбеновые комплексы очень реакционноспособны [36].

Карбиновые комплексы были впервые получены случайно в 1973 г. при взаимодействии метоксикарбеновых комплексов с тригалогенидами бора:

$$[M(CO)_5\{C(OMe)R\}] + BX_3 \xrightarrow[\text{низк. темп.}]{\text{пентан}} [M(CO)_4(\equiv CR)X] + CO + BX_2(OMe)$$

M = Cr, Mo, W; R = Me, Et, Ph; X = Cl, Br, I

Существуют и другие способы синтеза подобных комплексов, в которых BX_3 заменен на $AlCl_3$, $GaCl_3$, Al_2Br_6, Ph_3PBr_2, например:

$$[W(CO)_5\{C(OMe)Ph\}] + Al_2Br_6 \xrightarrow[-30\,^\circ C]{\text{пентан}} [WBr(CO_4)(\equiv CPh)] + CO + Al_2Br_5(OMe)$$

Рентгеновские исследования подтвердили, что связь M–CR короткая, однако валентный угол при атоме углерода карбина не всегда отвечает линейной геометрии. Некоторые структурные данные приведены на схемах внизу. Соединение, в котором присутствуют все три типа η^1-лигандов (алкил, алкен и алкилиден), представляет собой красный, квадратно-пирамидальный комплекс вольфрама(VI) $[W(\equiv CCMe_3)(=CHCMe_3)(CH_2CMe_3) \cdot (Me_2PCH_2CH_2PMe_2)]$, в котором длина связи W–C составляет 0,226 нм для неопентила, 0,194 нм для неопентилидена и 0,176 нм для находящегося в апикальном положении неопентилидинового лиганда, а соответствующие углы W–C–C равны 125°, 150° и 175° соответственно [37].

19.7.2. Дигапто-лиганды

Некоторые дигапто-лиганды приведены в табл. 19.2. Первое комплексное соединение переходного металла с углеводородом было выделено в 1825 г. датским химиком В.К. Цейзе. В последующие годы он исследовал это светло-желтое соединение состава $K[Pt(\eta^2\text{-}C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$ [1)]. Соль Цейзе и несколько родственных комплексов, например биядерное соединение с мостиковыми атомами хлора $[Pt_2(\eta^2\text{-}C_2H_4)(\mu_2\text{-}Cl)_2Cl_2]$, в течение почти 100 лет оставались химической редкостью, а объяснение их строения представляло собой серьезную теоретическую проблему. В настоящее время такие соединения считают прототипами множества комплексов, в которых ненасыщенные органические мо-

Это кратчайшее известное расстояние Cr–C (ср. с 0,217–0,222 нм для одинарной связи Cr–C и 0,191 нм в $Cr(CO)_6$)

Ср. с 0,227–0,232 нм для одинарной связи W–C и 0,206 нм в $W(CO)_6$

[1)] Первоначальный способ получения состоял в следующем: Цейзе нагревал смесь $PtCl_2$ и $PtCl_4$ в EtOH в колбе с обратным холодильником. Получающееся твердое вещество черного цвета он обрабатывал водными растворами KCl и HCl до получения в конечном итоге кремово-желтого продукта. Впоследствии это соединение стали получать непосредственным взаимодействием C_2H_4 с $K_2[PtCl_4]$ в водном растворе HCl.

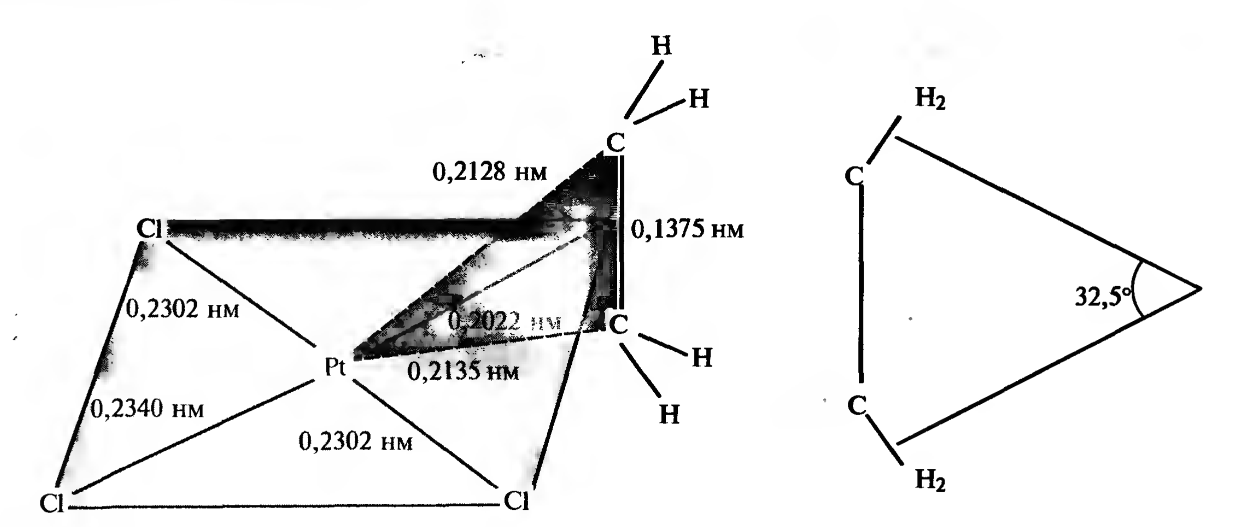


Рис. 19.19. Строение аниона соли Цейзе $[Pt(\eta^2\text{-}C_2H_2)Cl_3]^-$; стандартные отклонения составляют: 0,0002 нм (Pt–Cl); 0,0003 нм (Pt–C), и 0,0004 нм (C–C)

лекулы связаны с атомами переходных металлов. Структура аниона соли Цейзе активно изучалась. Данные нейтронографии [38] представлены на рис. 19.19. Отличительные особенности этой структуры следующие: а) связь C=C перпендикулярна плоскости $PtCl_3$, причем эта связь только на 0,0038 нм длиннее, чем в свободном C_2H_4; б) группа C_2H_4 существенно неплоская, причем каждый атом углерода находится на расстоянии 0,0164 нм от плоскости, образованной четырьмя атомами H; в) угол между нормалями к плоскостям CH_2 составляет 32,5°; г) в этом соединении, несомненно, проявляется *транс*-влияние (с. 487), т.е. связь Pt–Cl, расположенная в *транс*-положении по отношению к C_2H_4, на 0,0038 нм (19 стандартных отклонений) длиннее двух связей *цис*-Pt–Cl.

Современное понимание образования связи в соли Цейзе и других комплексах с алкенами исходит из проницательного предположения М.Дж. Дьюара (1951 г.) о том, что связывание включает передачу электронов с π-связи алкена на вакантную σ-орбиталь атома металла. Дж. Чатт и Л. Дункансон модифицировали и развили эту идею в основополагающей статье (1953 г.), так что теория Дьюара–Чатта–Дункансона составляет фундамент дальнейшего обсуждения. Считается, что связывание обусловлено двумя независимыми составляющими, как схематично показано на рис. 19.20,*а, б*. Сначала за счет σ-перекрывания заполненной π-орбитали этена с соответствующим образом направленной вакантной гибридной орбиталью металла образуется связь по донорно-акцепторному механизму. Эта связь укрепляется благодаря вкладу второго компонента (рис. 19.20,*б*) т.е. за счет перекрывания заполненной *d*-орбитали атома металла с вакантной разрыхляющей орбиталью этена. Эти орбитали обладают π-симметрией по отношению к оси связывания и позволяют обратному π-связыванию $M \rightarrow C_2$ усиливать σ-связь $C_2 \rightarrow M$, как и в случае молекулы CO (с. 268). Подвижная взаимосвязь этих двух составляющих позволяет интерпретировать многочисленные экспериментальные наблюдения, в частности, теория убедительно объясняет ориентацию алкена относительно атома металла, а также наблюдаемое удлинение связи C–C. Однако искажение структуры алкена (нарушение планарности) не так легко количественно определить по модели. С другой стороны, имеются доказательства того, что степень обратного связывания для некоторых систем могла быть переоценена. Другой крайний случай, — когда обратное взаимодействие металл → лиганд становится настолько доминирующим, что длины связей C–C приближаются к значениям, ожидаемым для одинарной связи. Такое взаимодействие можно рассматривать как окислительное присоединение с образованием металлациклопропанового цикла, включающего две двухэлектронные двухцентровые связи M–C (см. рис. 19.20,*в*).

Например, в тетрацианоэтилене имеется формально двойная связь C=C, длина которой для свободного лиганда составляет 0,1339 нм. Однако в комплексе $[Pt\{C_2(CN)_4\}(PPh_3)_2]$ расстояние C–C (0,152 нм) отвечает одинарной связи, а CN-группы отклоняются от атома Pt и двух атомов P. Более того, два атома фосфора и два атома углерода, связанные с атомом платины, почти копланарны, что можно ожидать для Pt^{II}, а не для тетраэдрических 4-координационных комплексов Pt^0. Соединение $[Rh(PPh_3)_2(C_2F_4)Cl]$ — еще один пример

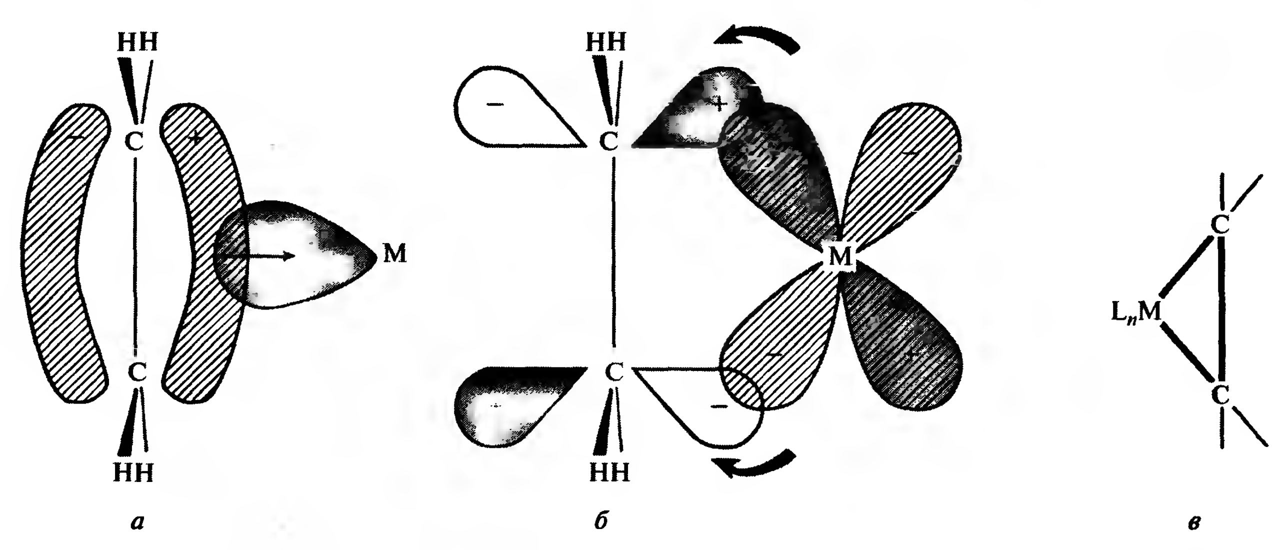


Рис. 19.20. Схематичное представление двух составляющих (*а*) и (*б*) связи η^2-алкен — атом металла. σ-Донирование от заполненной π-орбитали алкена на вакантную гибридную орбиталь металла (*а*). Обратное π-донирование от заполненной *d*-орбитали (или гибридной орбитали) металла на вакантную разрыхляющую орбиталь алкена (*б*). Описание в рамках двух σ-связей M–C (см. текст) (*в*)

образования комплекса металлациклопропаного типа (C–C 0,141 нм) с псевдо-пятикоординированным Rh^{III}, а не псевдо-четырехкоординационного η^2-алкенового комплекса Rh^{I}. Однако оба описания не являются взаимоисключающими и, в принципе, возможен непрерывный переход между ними.

Соединения, содержащие связи M–η^2-алкен, обычно получают прямым замещением менее прочно связанного лиганда, например галогенид-иона (ср. с солью Цейзе), карбонила или другого алкена. Хелатные диалкеновые комплексы могут быть получены аналогично, например при взаимодействии с *цис-цис*-циклоокта-1,5-диеном (cod):

$$Na_2[PtCl_4] + C_8H_{12} \xrightarrow{Pr^nOH} 2NaCl + (cod)PtCl_2$$

Многочисленные примеры приведены в следующих разделах, посвященных химии конкретных переходных металлов. Почти нет сообщений о η^2-алкеновых или η^2-диеновых комплексах для элементов первых трех групп переходных металлов (почему?), но все последующие группы представлены широко, включая Cu^{I}, Ag^{I} и Au^{I}. Действительно, промышленный способ разделения алкенов основан на различной устойчивости их комплексов с CuCl. Для многих металлов было обнаружено, что увеличение числа алкильных заместителей в алкене понижает устойчивость комплекса и что *транс*-замещенные алкены образуют менее устойчивые комплексы, чем их *цис*-изомеры. Для комплексов Rh^{I} введение в алкен F-заместителей стабилизирует комплекс, а Cl-заместители его дестабилизируют.

Алкиновые комплексы подобны алкеновым, однако изучены в меньшей степени. Способы получения и описание связывания также аналогичны. В некоторых случаях, например в псевдо-четырехкоординационном комплексе $[Pt(\eta^2\text{-}C_2Bu^t_2)(4\text{-толуидин})Cl_2]$ (рис. 19.21) связь C≡C остается короткой, а алкиновая группа перпендикулярна плоскости координации. В других комплексах, например в псевдо-трехкоординационном комплексе $[Pt(\eta^2\text{-}C_2Ph_2)(PPh_3)_2]$ (рис. 19.22), алкиновая группа находится почти в плоскости (угол 14°), а присоединенные заместители отклоняются на 140° назад, при этом образуется комплекс, промежуточный между 3-координационным комплексом Pt^0 и 4-координационным комплексом Pt^{II}. Важное отличие между алкинами и алкенами заключается в том, что первые имеют тройную связь, которую можно

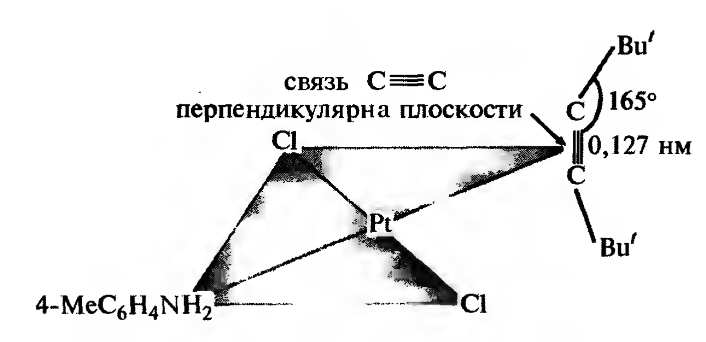


Рис. 19.21. Строение $[Pt(\eta^2\text{-}C_2Bu^t_2)(4\text{-толуидин})Cl_2]$

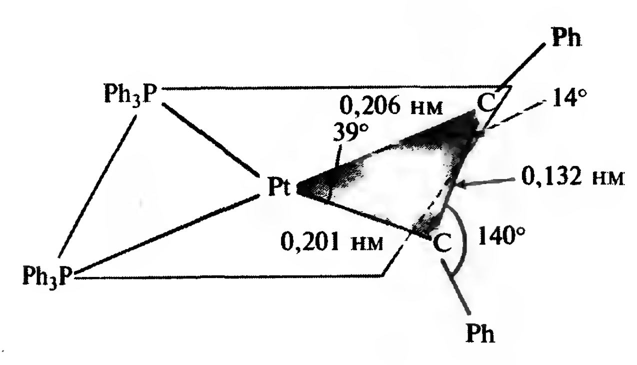
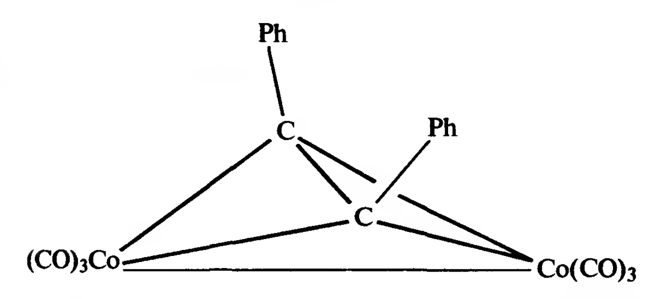


Рис. 19.22. Строение $[Pt(\eta^2\text{-}C_2Ph_2)(PPh_3)_2]$

описать как σ-связь и две взаимно перпендикулярные π-связи. Таким образом, η^2-алкины могут вести себя как мостиковые лиганды. Некоторые комплексы подобного типа были изучены. Классический пример — соединение $[Co_2(C_2Ph_2)(CO)_6]$, образующееся прямым замещением двух мостиковых карбонильных групп в $[Co_2(CO)_8]$:



Группа C–C лежит выше и под прямым углом по отношению к вектору Co–Co, а расстояние C–C составляет 0,146 нм (на 0,027 нм больше, чем в свободном алкине). Это обстоятельство, как полагают, указывает на значительную обратную подачу электронной плотности от двух атомов Co. Расстояние Co–Co составляет 0,247 нм (0,252 нм в $Co_2(CO)_8$). Другая картина обнаружена в $[Ru_4(\mu\text{-}PPh_2)_2(CO)_{12}\cdot(\mu_4\text{-}\eta^1,\eta^2\text{-}C_2)]$, где $\mu_4\text{-}\eta^1,\eta^2$-ацетилид-анион служит мостиком между двумя фрагментами $\{Ru_2(\mu\text{-}PPh_2)\cdot(CO)_6\}$. В данном случае стерические затруднения делают мостик C–C почти копланарным двум η^2-связанным атомам рутения, а на уменьшение π-связывания указывает значительно более короткое расстояние C–C (0,1275 нм) [38а].

19.7.3. Тригапто-лиганды

Способность аллильной группы $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$ функционировать как η^3-лиганд была признана в 1960 г. несколькими независимыми группами исследователей. С тех пор химия аллилсодержащих соединений стала быстро развиваться, с одной стороны, из-за важности для гомогенного катализа, а с другой стороны, в связи с тем, что ранее неизвестные стерические возможности и взаимопревращения можно изучать с помощью спектроскопии ПМР. Ниже представлены наиболее характерные способы получения таких комплексов:

а) С помощью аллилового реактива Гриньяра

$$NiBr_2 + 2C_3H_5MgBr \longrightarrow 2MgBr_2 + [Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2] \text{ (также Pd, Pt)}$$

Получается смесь *цис*- и *транс*-изомеров:

—Ni— —Ni—

Подобным образом могут быть получены *трис*-(η^3-аллил)-комплексы $[MC_3H_5)_3]$ (M = V, Cr, Fe, Co, Rh, Ir) и тетракис-комплексы $[M(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4]$ (M = Zr, Th, Mo, W).

б) Превращение аллильного η^1-лиганда в η^3-лиганд:

$$Na[Mn(CO)_5] \xrightarrow{C_3H_5Cl} [Mn(CO)_5(\eta^1\text{-}C_3H_5)] \xrightarrow[80\,^\circ C]{h\nu \text{ или}} [Mn(CO)_4(\eta^3\text{-}C_3H_5)] + CO$$

Аналогично другие карбонильные η^1-аллил-комплексы превращаются в η^3-аллил-комплексы с потерей одной молекулы CO.

в) Из аллилгалогенидов (например, из 2-метилаллилхлорида):

$$Na_2PdCl_4 + C_4H_7Cl + CO + H_2O \xrightarrow[\text{выход } 100\%]{MeOH} {}^1/_2[Pd_2(\eta^3\text{-}C_4H_7)_2(\mu_2\text{-}Cl_2)] + 2NaCl + 2HCl + CO_2$$

г) Окислительным присоединением аллилгалогенидов, например:

$$[Fe^0(CO)_5] + C_3H_5I \longrightarrow [Fe^{II}(\eta^3\text{-}C_3H_5)(CO)_3I] + 2CO$$

$$[Co^I(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2] + C_3H_5I \longrightarrow [Co^{III}(\eta^3\text{-}C_3H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)I] + 2CO$$

д) Удалением HCl из алкенгалогенидного комплекса металла (см. схему на с. 274).

Связывание в η^3-аллильных комплексах может быть описано качественно в рамках метода МО (рис. 19.23). Комбинация p_z-орбиталей трех атомов углерода аллильной группы дает три орбитали, показанные в верхней части рис. 19.23. Каждая орбиталь сохраняет π-симметрию относительно плоскости C_3, но кроме того у орбиталей есть узловые

$2PdCl_2 + CH_2{=}C(Ph)Me$ → (20 °C) → $[PdCl_2(CH_2{=}C(Ph)Me)]_2$ → (−2HCl (выход 30%); 50% $HOAc/H_2O$, 80–100 °C) → $[Pd(\eta^3\text{-}CH_2C(Ph)CH_2)Cl]_2$

плюс плюс плюс   минус ноль плюс   плюс минус плюс

ψ_1 ψ_2 ψ_3

s p_y p_x

p_z d_{z^2} d_{yz} d_{xz}

Рис. 19.23. Схематическое изображение возможных комбинаций орбиталей в π-аллильных комплексах. Направление связывания принято вдоль оси *z*, причем атом металла расположен ниже плоскости C_3. Соответствующие комбинации p_π-орбиталей трех атомов С показаны в верхней половине рисунка. Ниже показаны орбитали металла, с которыми наиболее вероятно образование связи

плоскости (0, 1 или 2), перпендикулярные этой плоскости. В нижней части рис. 19.23 показаны орбитали металла, симметрия которых позволяет им образовывать связывающие МО с указанными тремя комбинациями орбиталей аллильного лиганда. Степень вовлечения орбиталей в связывание зависит от их относительной энергии, радиальной диффузности и фактической степени орбитального перекрывания. Считают, что для заполнения этих связывающих МО электроны переходят как от аллильного π-электронного облака, так и от атома металла. Существует также возможность «обратного связывания» за счет заполненных гибридных орбиталей металла. Экспериментальные данные, которые требуют количественной интерпретации, — это изменения в длинах связей М–С для трех атомов углерода (если они есть) и угол наклона плоскости C_3 к плоскости связывания атома металла.

Аллильная группа может действовать не только как η^1- или η^3-лиганд, но и быть мостиковым лигандом посредством η^1-связывания с одним атомом металла и η^2-связывания (через алкен) с другим атомом металла. Например, $[Pt_2(\eta^1,\eta^2\text{-}C_3H_5)_2(acac)_2]$ имеет димерное строение (рис. 19.24). Это соединение можно получить из $[Pt(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2]$ сначала действием HCl с образованием $[Pt(C_3H_5)Cl]$, а затем прибавляя ацетилацетонат таллия(I).

Многие η^3-аллильные комплексы подвижны (с. 256) при комнатной или несколько более высокой температуре. Это свойство интенсивно изуча-

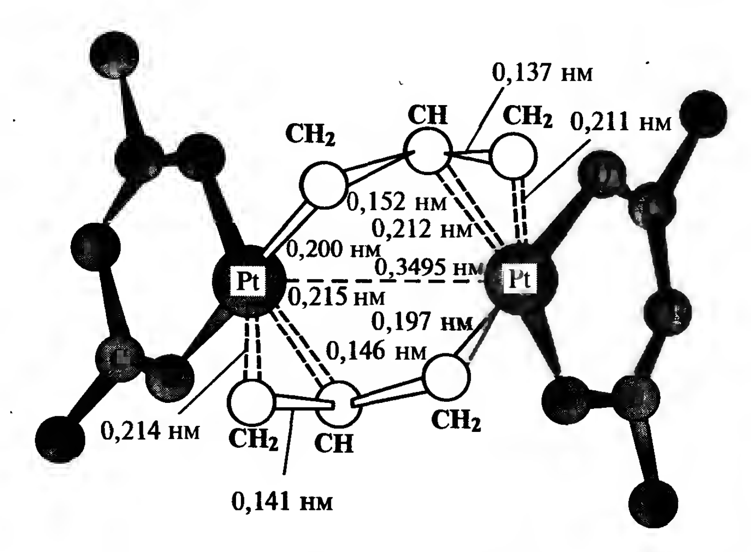


Рис. 19.24. Структура $[Pt_2(\mu\text{-}C_3H_5)_2(acac)_2]$. Показаны мостиковые аллильные группы, каждая из которых связана по типу η^1 с одним атомом Pt и по типу η^2 — с другим. Межатомные расстояния даны в нм, стандартные отклонения составляют ~0,005 нм для Pt–C и ~0,007 нм для C–C. Расстояние от атома Pt до центра группы η^2-C_2 0,201 нм, что очень близко к длине связи η^1-Pt–C (0,199 нм)

ется с помощью спектроскопии ПМР, причем зачастую получается очень сложная картина. Простейший возможный обмен — это обмен между атомами водорода, расположенными на стороне ближе к металлу (*син*), и атомами водорода, находящимися на стороне дальше от металла (*анти*), который, по-видимому, происходит через короткоживущий η^1-аллильный интермедиат с участием атомов металла. При понижении температуры обменные процессы можно замедлить и наблюдать отдельные резонансные линии от атомов водорода различных типов. Иногда подвижность можно устранить, вводя аллильную группу в цикл.

19.7.4. Тетрагапто-лиганды

Сопряженные диены, такие как бутадиен и его аналоги с открытой цепью, могут действовать как η^4-лиганды. Комплексы с такими лигандами обычно получают из карбонилов металлов прямым замещением двух молекул CO на диен. Как схематично показано ниже, возможны как изомеризация, так и перегруппировка диена:

Me или Me $\xrightarrow{Fe(CO)_5}$ $Fe(CO)_3$ (*транс*) — Me + 2CO

Me, Me, Me, Me $\xrightarrow{Fe(CO)_5}$ Me, $Fe(CO)_3$, CH(Me)Me + 2CO

Для описания связывания в подобных комплексах никакие новые принципы не требуются. Соответствующие комбинации $4p_\pi$-орбиталей диеновой системы могут быть использованы для построения молекулярных орбиталей вместе с орбиталями металла для прямой и обратной передачи электронной плотности [39]. Как и для этена, возможны два предельных случая (рис. 19.25). В соответствии

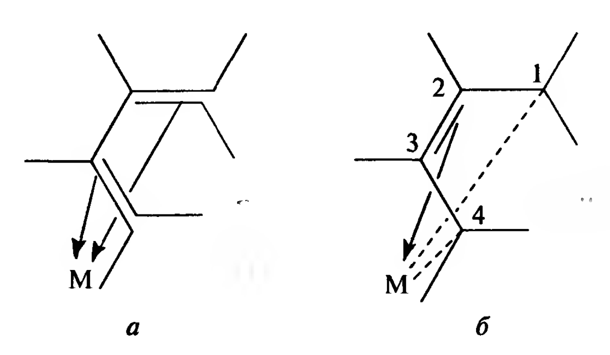


Рис. 19.25. Схематическое изображение двух формальных предельных вариантов связывания в 1,3-диеновых комплексах: *а* — связывание рассматривается как две почти независимые связи η^2-алкен–атом металла; *б* — имеются σ-связи с C(1) и C(4) и связь η^2-алкен — атом металла от C(2)–C(3)

с таким подходом длины связей C–C в диеновых комплексах меняются, причем центральная связь C(2)–C(3) часто короче двух внешних.

Существование циклобутадиеновых комплексов также доказано, хотя их надо синтезировать непрямыми методами, поскольку исходные диены или неустойчивы, или не существуют. Используют четыре общих метода синтеза:

а) дегалогенирование дигалогенциклобутенов, например:

Me, Me, Cl, Me, Cl, Me $\xrightarrow{Ni(CO)_4}$ $\frac{1}{2}$ [Me, Me, Me, Me, Cl, Ni, μ-Cl]$_2$

б) циклодимеризация алкинов, например, с помощью циклопентадиенил(циклоокта-1,5-диен)кобальта:

$2PhC{\equiv}CPh \xrightarrow{[Co(C_5H_5)(C_8H_{12})]}$ Ph, Ph, Ph, Ph — $Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)$

в) из металлациклопентадиенов:

Ph, Ph, Ph, Ph, Li, Li $\xrightarrow{Me_2SnCl_2}$ Ph, Ph, Ph, Ph, Sn Me_2 $\xrightarrow{NiBr_2}$ $\frac{1}{2}$ [Ph, Me, Ph, Me, Br, Ni, μ-Br]$_2$

г) обмен лигандами с другими циклобутадиеновыми комплексами, например:

$$\frac{1}{2}[Pd_2Br_2(\eta^4\text{-}C_4Ph_4)_2] \xrightarrow{Fe(CO)_5} (\eta^4\text{-}C_4Ph_4)Fe(CO)_3$$

На рис. 19.26 представлена схема, объясняющая образование связи в циклобутадиеновых комплексах (см. предыдущие разделы). Циклобутадиеновые комплексы представляют собой классический пример стабилизации лиганда путем координации к атому металла. Существование их было теоретически предсказано Х. Лонге-Хиггинсом и Л. Оргелом в 1956 г., т.е. за три года до первого синтеза. В свободной (гипотетической) молекуле циклобутадиена два из четырех π-электронов заняли бы орбиталь ψ_1, а на каждой из двух вырожденных орбиталей ψ_2, ψ_3 находилось бы по неспаренному электрону. Координация к металлу обеспечивает дополнительные взаимодействия, которые стабилизируют систему. (См. также обсуждение ферраборанов, т. 1, с. 170.)

19.7.5. Пентагапто-лиганды

Выше (с. 265) уже говорилось о важной роли бис(циклопентадиенил)железа $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ в развитии металлоорганической химии. Соединение образует оранжевые кристаллы, которые плавятся при 174 °C, проявляет удивительную термическую устойчивость (> 500 °C) и имеет примечательную структуру. Химия этого соединения очень разнообразна и включает широкий спектр реакций ароматического типа, что и отражено в его общепринятом названии «ферроцен». Молекула ферроцена в кристаллическом состоянии содержит два параллельных циклопентадиенильных цикла. Одно время считали, что циклы находятся в заторможенной конформации (D_{5d}), как на рис. 19.27,*а*, *б*, поскольку эта конформация имеет молекулярный центр инверсии, необходимый для кристаллографической пространственной группы (C^5_{2h}, $Z = 2$). Однако по данным газовой электронографии, равновесная структура ферроцена соответствует не заторможенной, а заслоненной конформации (D_{5h}) (рис. 19.27,*в*). Однако барьер внутреннего вращения достаточно низкий

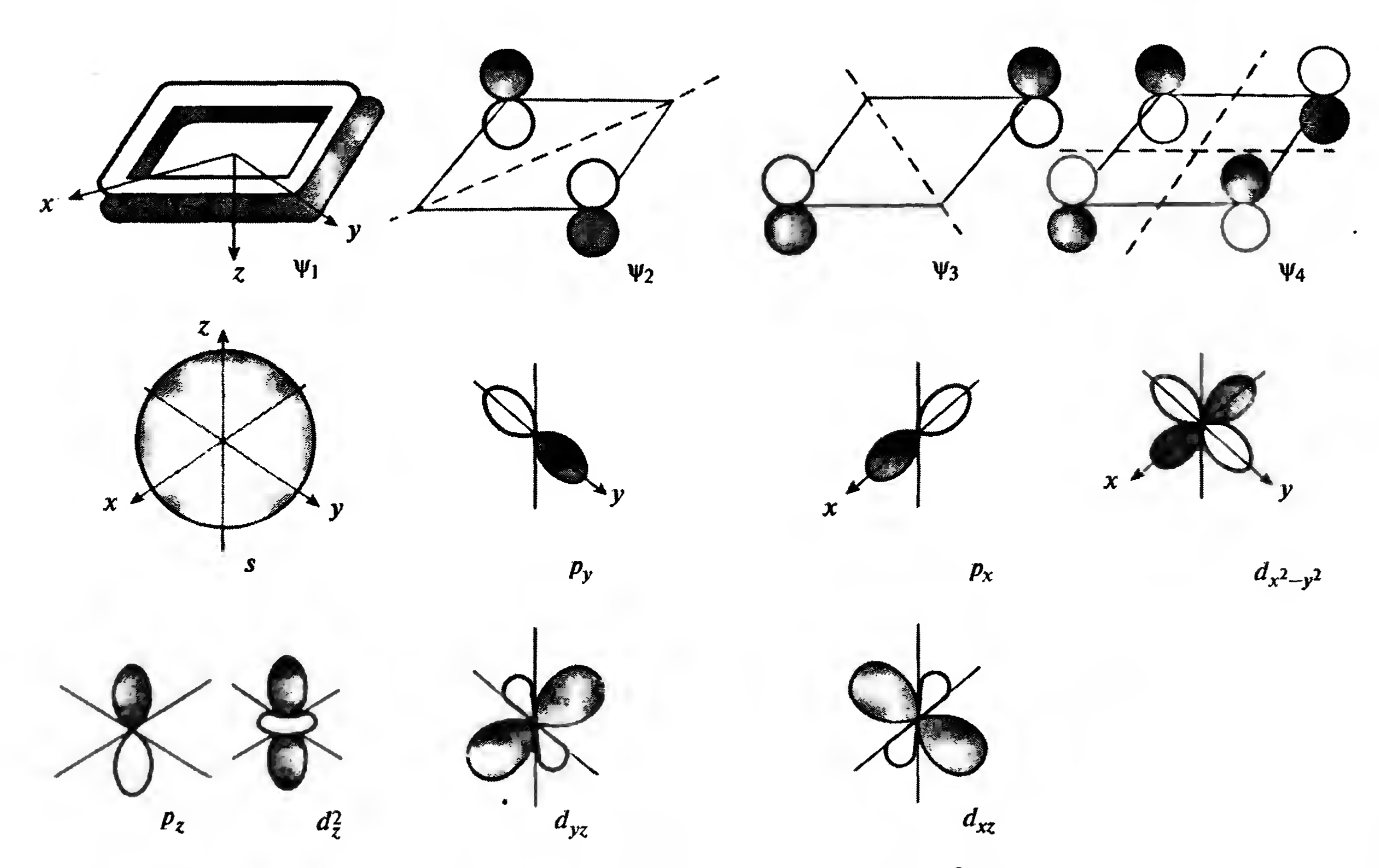


Рис. 19.26. Орбитали, использованные для описания связи в комплексах металл–η^2-циклобутадиен. Знаки и оси такие же, как на рис. 19.23

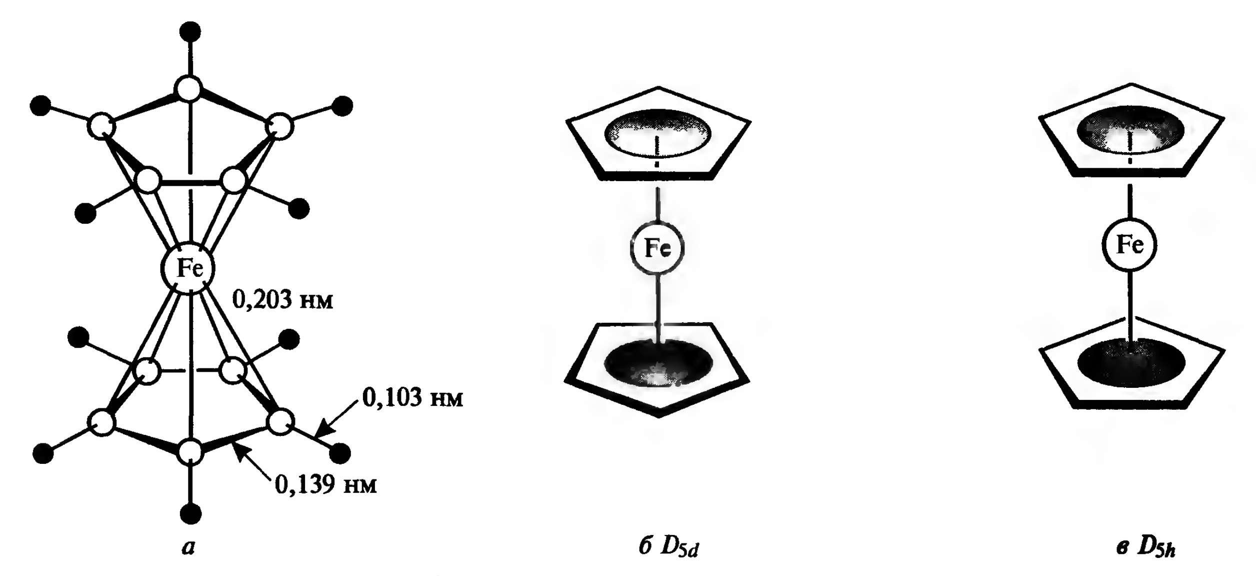


Рис. 19.27. Структура ферроцена $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ и его общепринятые упрощенные изображения

(~4 кДж · моль$^{-1}$). Рентгеноструктурные [40] и нейтронографические исследования [41] подтверждают этот общий вывод. Требования симметрии для пространственной группы выполняются за счет неупорядоченного расположения молекул в приблизительно заслоненной конформации (циклы повернуты на ~9°, а не 0°, как для заслоненной конформации, или 36°, как для заторможенной конформации). Ниже 169 К молекулы переходят в упорядоченное состояние, а угол вращения сохраняется (~9°). Расстояние между циклами составляет 0,325 нм (ср. с 0,335 нм в графите), а средние межатомные расстояния равны 0,203 ± 0,002 нм для Fe–C и 0,139 ± 0,006 нм для C–C. Рутениевые и осмиевые комплексы $[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ имеют подобную молекулярную структуру с параллельными циклами C_5 в заслоненной конформации. Описание связывания по методу МО может быть дано в соответствии с основными принципами, изложенными в предыдущих разделах. В связи с большим значением ферроцена были проведены многочисленные расчеты, касающиеся последовательности расположения энергетических уровней в молекуле. Хотя положение уровней немного различается в зависимости от сделанных предположений и принятых методов расчета, в настоящее время существует общее соглашение относительно основных особенностей связывания в ферроцене (см. дополнение 19.1).

Общий метод получения $\eta^5\text{-}C_5H_5$-содержащих соединений — взаимодействие NaC_5H_5 с галогенидом или комплексным галогенидом металла в полярном растворителе, например ТГФ, Me_2O (т. кип. -23 °С), $(MeO)C_2H_4(OMe)$ или $HC(O)NMe_2$:

$$C_5H_6 + Na \xrightarrow{-1/2H_2} \{NaC_5H_5\} \xrightarrow{L_nMX} [M(\eta^5\text{-}C_5H_5)L_n] + NaX$$

Очень удобный, хотя и менее распространенный способ заключается в применении сильного азотсодержащего основания для депротонирования C_5H_6:

$$2C_5H_6 + 2NEt_2H + FeCl_2 \xrightarrow[\text{амина}]{\text{избыток}} [Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2] + [NEt_2H_2]Cl$$

В настоящее время известно огромное количество комплексов, содержащих $\eta^5\text{-}C_5H_5$. Так, изоэлектронные желтые частицы, содержащие Co^I, — $[Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]^+$ — устойчивы в водных растворах, а соответствующие соли проявляют термическую устойчивость до ~400 °С. Ярко-зеленый парамагнитный комплекс $[Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ (т. пл. 173 °С, с разлож.) достаточно устойчив в твердом состоянии, но легко окисляется до $[Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]^+$. Напротив, ярко-красный парамагнитный комплекс $[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ (т. пл. 173 °С) очень неустойчив на воздухе. Он растворяется в водных растворах HCl, давая C_5H_6 и голубой катион, состав которого, по-видимому, отвечает формуле $[Cr(H_2O)_n(\eta^5\text{-}C_5H_5)Cl]^+$. Примерами соединений другого состава могут служить $[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3]$ и $[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_4]$ (M = Zr, Hf, Th). Синтезировано бесчисленное множество моно- и полиядерных комплексов металлов, в которых наряду с одной или несколькими $\eta^5\text{-}C_5H_5$-группами присутствуют и другие лиганды, например CO, NO, H или X. Следует иметь в виду, что C_5H_5 может быть η^1-лигандом при образовании σ-связи M–C, причем иногда получаются смешанные ком-

плексы, например $[Be(\eta^1\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$ (т. 1, с. 131). Аналогично:

$$MoCl_5 \xrightarrow{NaC_5H_5} [Mo(\eta^1\text{-}C_5H_5)_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$$

$$NbCl_5 \xrightarrow{NaC_5H_5} [Nb(\eta^1\text{-}C_5H_5)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$$

Подобные $\eta^1\text{-}C_5H_5$-комплексы при комнатной температуре часто обладают структурной подвижностью, и пять атомов H дают единственный узкий сигнал в спектре ПМР. При более низких температурах спектр, как правило, уширяется, и в конце концов при температурах значительно более низких (для предотвращения взаимного обмена в масштабах временной шкалы ЯМР, $\sim 10^{-3}$ с) разрешается в сложный спектр, ожидаемый для данного комплекса. Были проведены многочисленные эксперименты для выяснения механизма, посредством которого атомы водорода становятся эквивалентными. По крайней мере в некоторых системах, по-видимому, происходит недиссоциативный (в пределах одной молекулы) 1,2-сдвиг.

Дополнение 19.1. Описание связывания в $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ по методу МО

Пять p_π-атомных орбиталей плоской группы C_5H_5 могут быть скомбинированы с образованием пяти молекулярных орбиталей (рис. А). Одна комбинация сохраняет полную симметрию цикла (*a*), а две дважды вырожденные комбинации имеют соответственно одну или две узловые плоскости, перпендикулярные плоскости цикла. Эти пять молекулярных орбиталей сами могут комбинироваться попарно с аналогичными орбиталями второй группы C_5H_5, перед тем как комбинироваться с орбиталями атома металла. Каждая из комбинаций [(орбитали лиганда) + (орбитали металла)] образует, в принципе, связывающую МО молекулы, при условии, что энергии двух наборов отличаются незначительно. Существует также равное число разрыхляющих комбинаций [(орбитали лиганда) — (орбитали металла)].

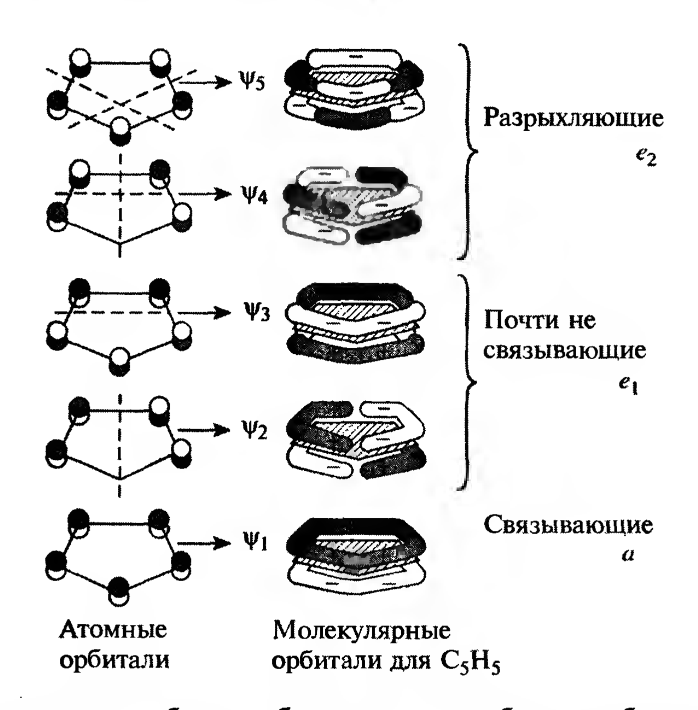


Рис. А. Молекулярные π-орбитали, образованные из набора p_π-орбиталей цикла C_5H_5

Расчеты, касающиеся последовательности расположения энергетических уровней для подобных комбинаций, сопряжены с серьезными вычислительными трудностями, однако схема расположения уровней (не в масштабе) показана на рис. Б. Самая нижняя a_{1g}-связывающая МО содержит в основном орбитали лиганда с небольшим вкладом 4*s*- и $3d_{z^2}$-орбиталей атома железа. Подобным образом a_{2u}-уровень почти не содержит вклада от еще более высокой по энергии вышележащей $4p_z$-орбитали атома железа, с которой он формально может комбинироваться. Молекулярная орбиталь e_{1g} получается за счет связывающей комбинации e_{1g}-орбиталей лиганда с $3d_{xz}$- и $3d_{yz}$-орбиталями атома железа, она дает основной вклад в устойчивость комплекса. Соответствующая разрыхляющая орбиталь e_{1g}* в основном состоянии не заполнена, но участвует в оптических переходах. Связывающая МО e_{1u} снова имеет главным образом характер орбиталей лиганда, но с некоторым вкладом от

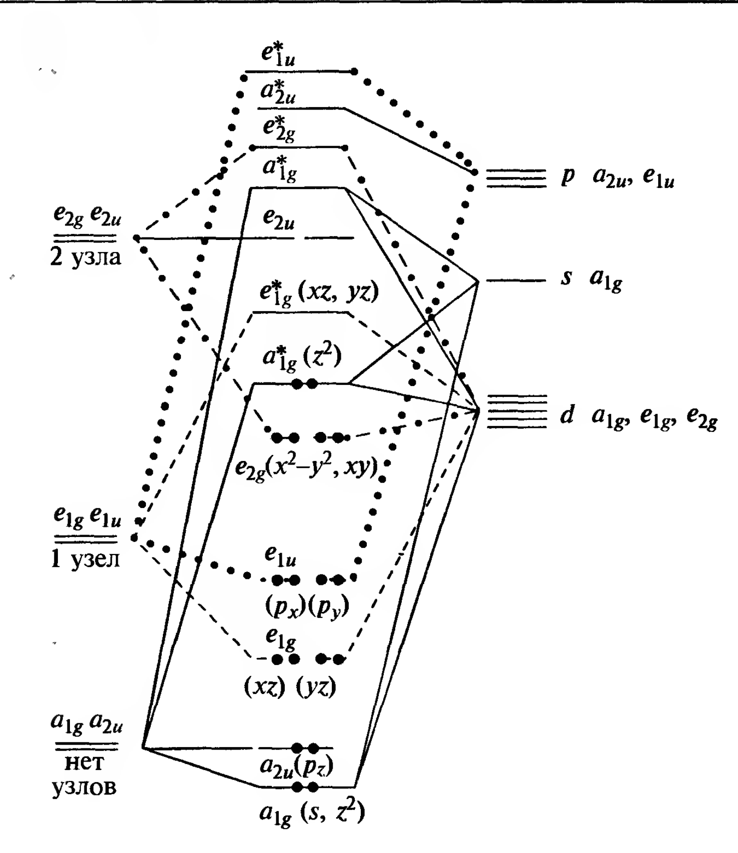


Рис. Б. Качественная диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для ферроцена. Индексы *g* и *u* обозначают четность орбитали: *g* (от немецкого *gerade* — четный) указывает, что орбиталь (или комбинация орбиталей) симметрична относительно инверсии, тогда как *u* (*ungerade* — нечетный) означает, что она антисимметрична относительно инверсии. Комбинироваться могут орбитали с одинаковой четностью.

$4p_x$-, $4p_y$- и т.д. орбиталей атома Fe. Из рисунка видно, что на связывающих и несвязывающих орбиталях можно разместить 18 электронов, а разрыхляющие молекулярные орбитали незаполнены. Число 18 получается следующим образом: 8 электронов от атома железа и по 5 электронов от двух C_5H_5-групп или 6 электронов от Fe^{II} и по 6 электронов от двух $C_5H_5^-$ групп.

Устойчивость $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ по сравнению с 19-электронной системой $[Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ и 20-электронным комплексом $[Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ можно легко объяснить с помощью приведенной схемы связывания, поскольку для двух последних частиц характерно наличие легко удаляемых одного или двух электронов на разрыхляющих e^*_{1g}-орбиталях. Аналогично у $[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ (16е) и $[V(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ (15е) связывающие МО незаполнены, и эти соединения очень реакционноспособные. Однако присоединение дополнительных групп или лигандов нарушает симметрию D_{5d} (D_{5h}) обычного металлоцена, что изменяет диаграмму орбиталей. Аналогичная ситуация наблюдается при протонировании ферроцена с образованием 18-электронного катиона $[FeH(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]^+$, а также в случае изогнутых нейтральных изоэлектронных молекул $[ReH(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ (с. 397) и $[MoH_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ (с. 369). Блестящее обсуждение связывания в таких «изогнутых металлоценах» дано в работе [42].

19.7.6. Гексагапто-лиганды

Арены, например бензол и его производные, могут образовывать комплексы, очень похожие на ферроцен и родственные соединения. В 1955 г. подобные частицы стали рассматривать как η^6-комплексы. Хотя тогда они и привлекли к себе внимание, но на самом деле их обсуждение не требует никаких новых принципов. Вот почему они рассмотрены здесь достаточно кратко. Любопытно, что первое соединение подобного типа было получено Ф. Хейном еще в 1919 г. при взаимодействии $CrCl_3$ с PhMgBr с образованием так называемых «полифенилхромовых» соединений $[CrPh_n]^{0,+1}$ ($n = 2, 3, 4$). Их истинная природа как η^6-комплексов бензола и дифенила была признана лишь спустя 35 лет [43]. Лучший общий метод получения бис(η^6-арен)-комплексов металлов — это способ Э. Фишера и У. Хафнера (1955 г.), первоначально предложенный для дибензолхрома — изоэлектронного аналога ферроцена: $CrCl_3$ восстанавливали металлическим алюминием в присутствии C_6H_6 и катализатора $AlCl_3$:

$$3CrCl_3 + 2Al + AlCl_3 + 6C_6H_6 \xrightarrow[\text{давление}]{140\ ^\circ C,} 3[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]^+[AlCl_4]^-$$

Выход получается почти количественный, а оранжево-желтый катион хрома(I) может быть восстановлен до нейтрального комплекса водным раствором дитионита:

$$[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]^+ + {}^1/_2S_2O_4^{2-} + 2OH^- \longrightarrow [Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2] + SO_3^{2-} + H_2O$$

Дибензолхром(0) образует темно-коричневые кристаллы (т. пл. 284 °С); его молекула включает плоско-параллельные циклы в заслоненной конформации выше и ниже атома хрома (рис. 19.28). Связи С–Н немного наклонены к металлу и, самое главное, нет чередования расстояний С–С в цикле. Схема связывания может быть построена по аналогии с ферроценом (с. 278) с использованием шести p_z-орбиталей для каждого бензольного цикла.

Бис(η^6-арен)-комплексы были получены для многих переходных металлов восстановлением металлическим алюминием в присутствии $AlCl_3$. Хорошо известны также катионные частицы $[M(\eta^6\text{-}Ar)_2]^{n+}$ ($n = 1, 2, 3$). Кроме бензола было использовано большое число различных аренов, в первую очередь 1,3,5-$Me_3C_6H_3$ (мезитилен) и C_6Me_6. Взаимодействие аренов с карбонилами металлов в высококипящих растворителях или при облучении ультрафиолетом приводит к замещению трех молекул СО и образованию смешанно-лигандных комплексов:

$$Ar + [M(CO)_6] \xrightarrow[\text{нагревание}]{h\nu \text{ или}} [M(\eta^6\text{-}Ar)(CO)_3] + 3CO$$

Бензолтрикарбонильные комплексы хрома, молибдена и вольфрама представляют собой твердые вещества желтого цвета, их температуры плавления

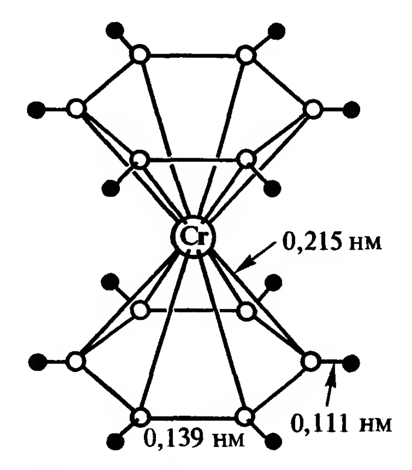


Рис. 19.28. Заслоненная структура $[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]$ (D_{6h}) (по данным рентгенографии). Показаны два параллельных цикла на расстоянии 0,323 нм друг от друга. По данным нейтронографии, атомы водорода немного наклонены к атому хрома. Газовая электронография доказала, что заслоненная конфигурация сохраняется без вращения

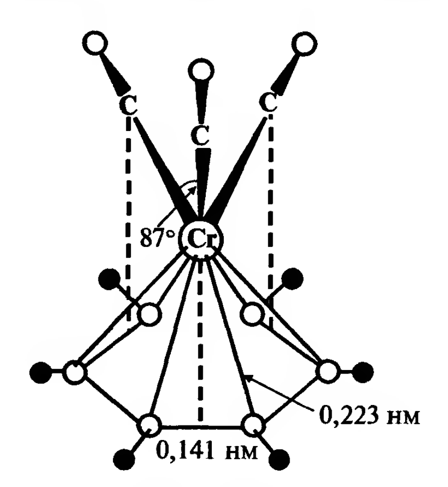


Рис. 19.29. Строение $[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_3]$. Показаны три СО-группы в заторможенной конфигурации по отношению к бензольному кольцу: расстояния Cr–O 0,295 нм, а плоскость из трех атомов кислорода параллельна плоскости кольца

равны 162, 125 и 140 °С соответственно. Строение $[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_3]$ показано на рис. 19.29. Как правило, η^6-арен-комплексы более реакционноспособны и термически менее устойчивы, чем их η^5-C_5H_5-аналоги.

19.7.7. Гептагапто- и октагапто-лиганды

Обработка циклогептатриеновых комплексов типа $[M(\eta^6\text{-}C_7H_8)(CO)_3]$ (M = Cr, Mo, W) с помощью $Ph_3C^+BF_4^-$ приводит к удалению гидрид-иона и образованию окрашенных в оранжевый цвет η^7-циклогептатриенильных комплексов (или комплексов тропилия):

H H
Mo(CO)$_3$ $\xrightarrow{Ph_3C^+BF_4^-}$ [Mo(CO)$_3$]$^+$ BF_4^- + Ph_3CH

Иногда удаление атома водорода происходит самопроизвольно, например:

$$[V(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_4] + C_7H_8 \longrightarrow [V(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^7\text{-}C_7H_7)] + 4CO + {}^1/_2H_2$$

$$3[V(CO)_6] + 3C_7H_8 \longrightarrow [V(\eta^7\text{-}C_7H_7)(CO)_3] + [V(\eta^6\text{-}C_7H_8)(\eta^7\text{-}C_7H_7)]^+[V(CO)_6]^- + 9CO + H_2$$

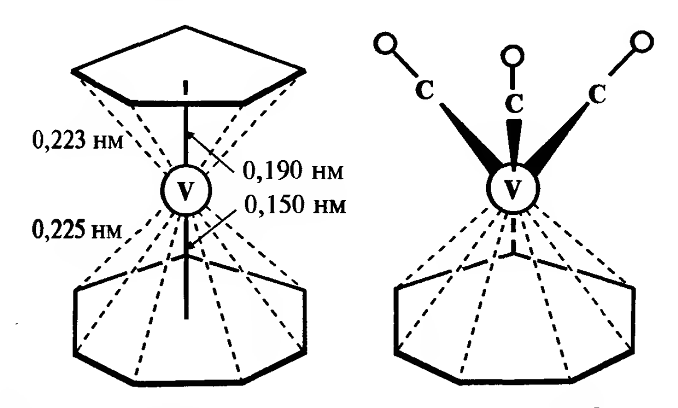


Рис. 19.30. Схематичное изображение структур $[V(\eta^5\text{-}C_5H_5)\cdot(\eta^7\text{-}C_7H_7)]$ и $[V(\eta^7\text{-}C_7H_7)(CO)_3]$ (см. текст)

Симметричные плоские циклы C_7 характерны как для пурпурного парамагнитного комплекса $[V(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^7\text{-}C_7H_7)]$, так и для темно-коричневого диамагнитного комплекса $[V(\eta^7\text{-}C_7H_7)(CO)_3]$ (рис. 19.30). Связывание, по-видимому, подобно образованию связей в $\eta^5\text{-}C_5H_5$- и $\eta^6\text{-}C_6H_6$-комплексах, однако из-за большого числа электронов, формально предоставляемых лигандами, такие соединения ограничиваются комплексами элементов начала переходных рядов, например V, Cr, Mo, Mn[1]. В $[V(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^7\text{-}C_7H_7)]$ циклы находятся в «заслоненной» конформации (см. рис. 19.30). Примечательная особенность структуры состоит в существенно более близком расположении цикла C_7H_7 к атому ванадия; можно предположить, что равенство расстояний V–C до обоих циклов является контролирующим фактором. В соответствии с этим расстояние V–C (7-членный цикл) составляет 0,225 нм, а V–C (5-членный цикл) — 0,223 нм. Помимо того что циклогептатриенил может быть η^7-лигандом, он может также образовывать связи типа η^5, η^3 и даже η^1 [44].

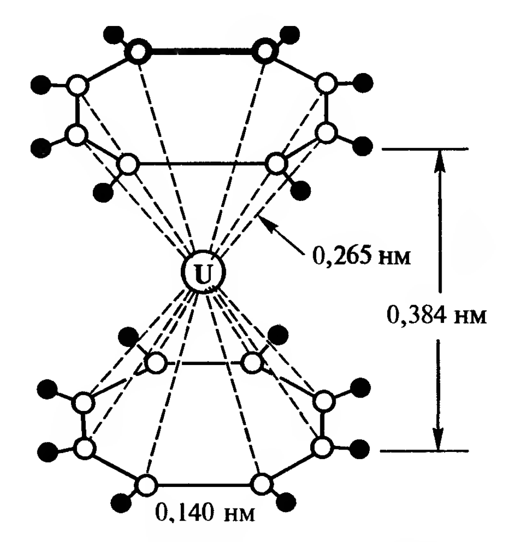


Рис. 19.31. Структура $[U(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$ (D_{8h})

Октагапто-лиганды встречаются редко. Однако циклооктатетраен играет роль такого лиганда в некоторых своих комплексах (атом металла, несомненно, должен иметь соответствующее число незаполненных орбиталей и быть достаточно крупным для образования связи с таким большим циклом). Атомы Th, Pa, U, Np и Pu удовлетворяют этим требованиям, и комплексы $[M(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$, как было показано рентгенографически, включают в свой состав параллельные плоские циклы в заслоненной конформации (рис. 19.31). Темно-зеленый комплекс урана можно получить восстановлением C_8H_8 калием в сухом тетрагидрофуране с последующим взаимодействием интенсивно-желтого раствора $K_2C_8H_8$ с UCl_4

$$2C_8H_8 + 4K \xrightarrow[-30\,^\circ C]{\text{ТГФ}} 2K_2C_8H_8 \xrightarrow[0\,^\circ C]{UCl_4,\ \text{ТГФ}} [U(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2] + 4KCl$$

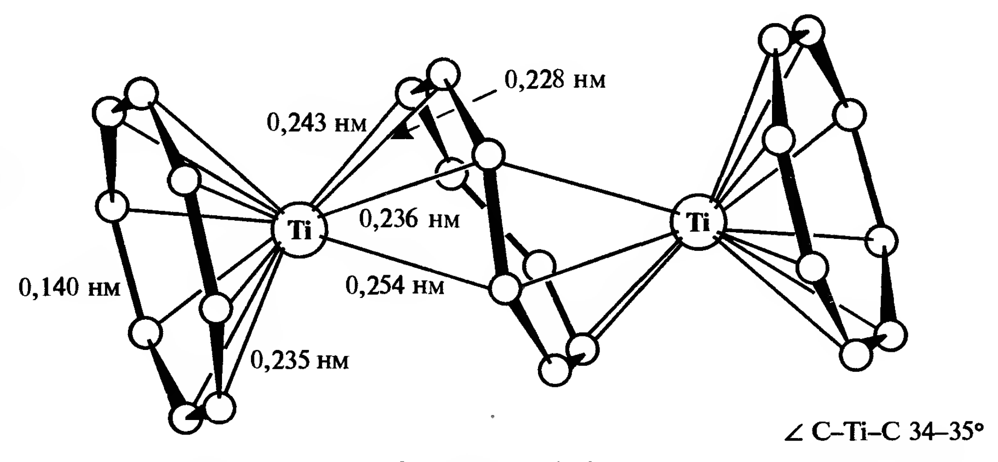


Рис. 19.32. Строение комплекса $Ti_2(C_8H_8)_3$ или $[\{Ti(\eta^8\text{-}C_8H_8)\}_2(\mu\text{-}\eta^4,\eta^4\text{-}C_8H_8)]$. Расстояния Ti–C до внешних 16 атомов углерода 0,235 нм. Атомы водорода опущены для ясности

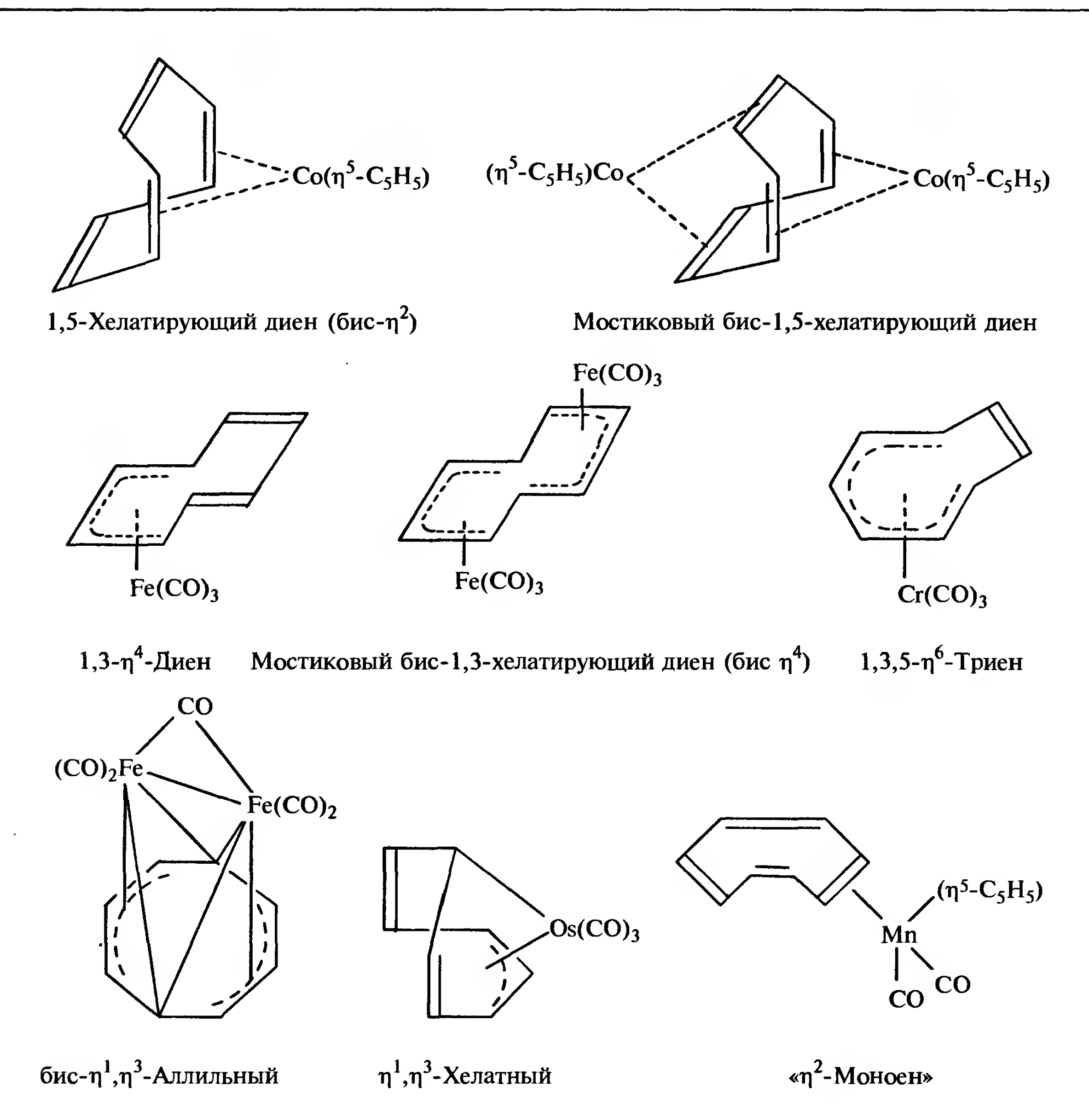


Рис. 19. 33. Некоторые другие способы координации C_8H_8

Соединение воспламеняется на воздухе, но устойчиво в кислых или щелочных растворах. Подобным же образом получают бесцветный $[Th(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$, желтые $[Pa(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$ и $[Np(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$ и вишнево-красный $[Pu(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$. Один из немногочисленных примеров η^8-связывания с атомом *d*-элемента — любопытный комплекс $Ti_2(C_8H_8)_3$. Как показано на рис. 19.32, два лиганда представляют собой плоские η^8-доноры, тогда как центральный складчатый цикл служит мостиком между двумя атомами титана (тип связывания — бис-η^4). Этот комплекс получают действием C_8H_8 на $Ti(OBu^n)_4$ в присутствии $AlEt_3$.

Помимо того что C_8H_8 может быть η^8-лигандом, он координируется другими способами [44], некоторые из них показаны на рис. 19.33. Многие подобные комплексы проявляют структурную подвижность [45] в растворах (с. 275), а различие между типами связывания не такое явное, как это следует из предельных структур на рис. 19.33.

Литетатура

1 W.H. Brock, K.A. Jensen, C.K. Jørgensen, G.B. Kauffman, *Ambix*, **27**, 171–183 (1981).

2 G.B. Kauffman, *Alfred Werner Founder of Coordination Theory*, Springer, Berlin, 1966, 127 pp. G.B. Kauffman (ed.) *Coordination Chemistry: A Century of Progress*, ACS Symposium Series, **565**, Washington DC, 1994, 464 pp.

3 C.F. Bell, *Principles and Applications of Metal Chelation*, Oxford University Press, 1977, 147 pp.

4 C.C. Leznoff, A. B.P. Lever (eds.), *Phthalocyanines, Properties and Applications*, V.C.H., Weinheim, 1990, 336 pp.

5 L.G. Sillén, A.E. Martell, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, The Chemical Society, London, Special Publica-

tions No. 17, 1964, 754 pp., and No. 25, 1971, 865 pp. *Stability Constants of Metal-ion Complexes, Part A. Inorganic Ligands* (E. Högfeldt, ed.), 1982, 310 pp., *Part B. Organic Ligands* (D. Perrin, ed.), 1979, 1263 pp. Pergamon Press, Oxford. Постоянно обновляемая база данных: L.D. Pettit and K.J. Powell (eds.), *IUPAC Stability Constants Database*, IUPAC and Academic Software.

6 H.M.N.H. Irving, R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3192–1210, (1953).

6a R.G. Pearson, *Coord. Chem. Revs.*, **100**, 403–425 (1990).

7 S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davies. *Q. Revs.* **12**, 265–276 (1958).

8 D.C. Munro, *Chem. Br.*, **13**, 100–105 (1977).

9 G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 2344–2359 (1952).

10 G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, Vol. 1, 1987, 613 pp. D.L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1982, 227 pp. J.A. Davies, C.M. Hockensmith, V. Yu. Kukushkin, Yu.N. Kukushkin, *Synthetic Coordination Chemistry: Principles and Practise*, World Scientific Publ., Singapore, 1996, 452 pp.

11 G.B. Kauffman, *Inorganic Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1981, 205 pp.

12 P.G. Eller, D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, D.W. Meek, *Coord. Chem. Revs.*, **24**, 1–95 (1977).

13 I.G. Shterev, G. St. Nikolov, N. Trendafilova, R. Kirov, *Polyhedron*, **10**, 393–402 (1991).

14 C.W. Haigh, *Polyhedron*, **15**, 605–643 (1996).

15 M. Moskovits, *Metal Clusters*, Wiley, New York, 1986, 313 pp.

16 I.G. Dance, Chap. 5 in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, pp. 135–178, Pergamon Press, Oxford, 1987.

17 D.F. Shriver, H.D. Kaesz, R.D. Adams, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH, New York, 1990, 439 pp.

18 D.M.P. Mingos, D.I. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, New York, 1990, 318 pp.

19 B.C. Gates, L. Guczi, H. Knözinger (eds.) *Metal Clusters in Catalysis*, Vol. 29 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1986, 648 pp.

20 J. Mac B. Harrowfield, Chap. 6 in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, pp. 179–212, Pergamon Press, Oxford, 1987.

21 B.N. Figgis, Chap. 7 in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, pp. 213–280, Pergamon Press, Oxford, 1987. S.F.A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry, A Coordination Chemistry Approach*, pp. 95–237, Spectrum, Oxford, 1996.

22 G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2125–2126 (1952). Некоторые личные воспоминания об описываемых событиях см. в G. Wilkinsson, *J. Organometallic Chem.*, **100**, 273–278 (1975).

23 J.S. Thayer, *Adv. Organometallic Chem.*, **13**, 1–49 (1975).

24 G. Wilkinson, F. G.A. Stone, E.W. Abel (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 9. Vols., Pergamon Press, Oxford, 1982, 9569 pp. E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry, II*, 14 Vols. Pergamon Press, Oxford, 1995, approx. 8750 pp.

25 F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edn., Wiley, New York, 1988 (особенно главы 22–29, cc. 1021—1324).

26 *Dictionary of Organometallic Compounds*, Chapman and Hall, London, Vols. 1–3, (1984), J. Buckingham (ed.); Supplement 1 (1985) — Supplement 5 (1989), Index (1990), J.F. Macintyre (ed).

27 *The Chemistry of the Metal–Carbon Bond*, Wiley, Chichester, Vols. 1–3 (1985), F.R. Hartley and S. Patai (eds.); Vol. 4 (1987), Vol. 5 (1989), F.R. Hartley (ed.).

28 F.G.A. Stone, R. West (eds.), *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, New York, Vol. 1 (1964) – Vol. 40 (1996).

29 *Organometallic Chemistry Reactions*, Wiley, Vol. 1 (1967) – Vol. 12 (1981).

30 M.R. Collier, M.F. Lappert, M.M. Truelock, *J. Organometallic Chem.* **25**, C36–C38 (1970).

31 G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1369–1371 (1970).

32 C.P. Horwitz, D.F. Shriver, *Adv. Organometallic Chem.*, **23**, 219–305 (1984).

33 J.M. Burlich, M.E. Leonowicz, R.B. Petersen, R.E. Hughes, *Inorg. Chem.* **18**, 1097–1105 (1979).

34 E.O. Fischer, *Adv. Organometallic Chem.*, **14**, 1–32 (1976).

35 R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6577–6578 (1975); L.J. Guggenberger, R.R. Schrock, ibid. 6578–6579.

36 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, 264 pp.

37 M.R. Churchill, W.J. Youngs, *Inorg. Chem.*, **18**, 2454–2458 (1979).

38 R.A. Love, T.F. Koetzle, G.J.B. Williams, L.C. Andrews, R. Bau, *Inorg. Chem.*, **14**, 2653–2657 (1975).

38a M.I. Bruce, M.R. Snow, E. R.T. Tiekink, M.L. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 701–702 (1986).

39 D. M.P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 20-35 (1977).

40 P. Seiler and J.D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **B35**, 1068–1074 (1979).

41 F. Takusagawa, T.F. Koetzle, *Acta Cryst.*, **B35**, 1074–1081 (1979).

42 J.W. Lauher, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1729–1742 (1976) (ссылки из этой статьи).

43 H. Zeiss, P.J. Wheatley, H.J.S. Winkler, *Benzenoid-Metal Complexes*, Ronald Press, New York, 1966, 101 pp.

44 G. Deganello, *Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefins*, Academic Press, London, 1980, 476 pp.

45 D.M. Heinekey, W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6115–6116 (1979).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

20 Скандий, иттрий, лантан, актиний

20.1. Введение

В 1794 г. финский химик Ю. Гадолин, изучая минерал, который незадолго до этого был обнаружен в каменоломне вблизи городка Иттерби недалеко от Стокгольма, выделил, как он считал, новый оксид (или «землю»), названный А.Г. Экебергом в 1797 г. иттриевой землей. Как оказалось, этот оксид представлял собой смесь оксидов металлов. Оксид иттрия был выделен из нее К.Г. Мосандером в 1843 г. Все эти события — только малая часть увлекательной истории о «редких землях», к которой мы вернемся в гл. 30. Впервые металлический иттрий, хотя и очень загрязненный примесями, был получен Ф. Велером в 1828 г. путем восстановления трихлорида иттрия калием.

За четыре года до выделения иттриевой земли Мосандер извлек из нитрата церия примесь — оксид лантана (от греческого слова λανθανειν — скрываюсь, прячусь), но только в 1923 г. относительно чистый металлический лантан был получен электролизом расплава галогенидов.

Скандий, первый член этой группы элементов, встречается в тех же шведских рудах, из которых были выделены иттрий и лантан, хотя и в очень небольших количествах. Возможно, именно по этой причине он был открыт только в 1879 г., когда Л.Ф. Нильсон выделил новый оксид и назвал его скандиевой землей. Через несколько лет, П.-Т. Клеве, имея в своем распоряжении уже достаточно большое количество этого оксида, получил из него целый ряд солей. Ему удалось показать, что это был оксид нового элемента, свойства которого очень напоминали свойства, предсказанные Д.И. Менделеевым для экабора — элемента, отсутствовавшего в периодической системе (т. 1, с. 35). Сам металл был получен только в 1937 г. электролизом расплава хлоридов калия, лития и скандия, а в 1960 г. был произведен первый фунт (453,6 г) скандия 99%-ной чистоты.

Последний элемент группы — актиний — был идентифицирован в урановых минералах А. Дебьерном в 1899 г., год спустя после того как П. и М. Кюри открыли в тех же минералах полоний и радий. Природный изотоп актиния ^{227}Ac претерпевает β^--распад с периодом полураспада 21,77 лет, а интенсивное γ-излучение продуктов распада затрудняет изучение этого элемента.

20.2. Элементы [1, 2, 3]

20.2.1. Распространенность и нахождение в природе

За исключением актиния, который содержится в следовых количествах в урановых рудах, эти элементы ни в коей мере не относятся к редким, хотя долгое время их считали таковыми. Так, кларки скандия, иттрия и лантана в горных породах земной коры составляют $2{,}5 \cdot 10^{-3}$, $3{,}1 \cdot 10^{-3}$, и $3{,}5 \cdot 10^{-3}$% соответственно (ср. с $2{,}9 \cdot 10^{-3}$% для Co). Ошибочная оценка их распространенности была связана с трудностями их отделения от других редкоземельных элементов. Как и следует ожидать для металлов класса *a*, в большинстве минералов они ассоциированы с оксоанионами, например фосфат- и силикат-анионами, и в меньшей степени с карбонат-ионами.

Скандий — рассеянный, но не редкий элемент. Единственный богатый скандием и редкий минерал тортвейтит $Sc_2Si_2O_7$ (т. 1, с. 327) найден в Норвегии. Однако в связи с тем, что масштабы применения скандия незначительны, и он может быть получен как побочный продукт при извлечении

других элементов, отсутствие скандиевых минералов не вызывает каких-либо затруднений. Иттрий и лантан всегда сопутствуют лантанидам, причем иттрий ассоциируется с более тяжелыми лантанидами «иттриевой группы» в таких минералах как ксенотим $M^{III}PO_4$ и гадолинит $M^{III}_2M^{II}_3Si_2O_{10}$ (M^{II} — Fe, Be), а лантан — с более легкими лантанидами «цериевой группы» в минералах монацит $M^{III}PO_4$ и бастнезит $M^{III}CO_3F$. Такой характер распространения связан с величинами ионных радиусов иттрия и лантана. В то время как La^{III} по размеру подобен более легким лантанидам, которые непосредственно следуют за ним в периодической системе, Y^{III} из-за постепенного уменьшения ионных радиусов по ряду лантанидов (с. 551) больше похож на тяжелые лантаниды.

20.2.2. Получение металлов и их применение

Некоторое количество скандия получают из тортвейтита, содержащего 35–40% Sc_2O_3, однако в основном скандий получают попутно при переработке урановых руд, содержащих только ~0,02% Sc_2O_3, и в производстве вольфрама. Применение скандия пока не столь значительно, но постоянно растет. Например, он используется в кристаллах для твердотельных лазеров и специальных покрытиях.

Как иттрий, так и лантан получают из лантанидсодержащих минералов, причем метод извлечения определяется особенностями перерабатываемого сырья. Обработкой сырья хлороводородной или серной кислотой либо каустической содой дает смесь солей металлов. До Второй мировой войны разделение таких смесей проводилось методом фракционной (дробной) кристаллизации, причем число операций иногда достигало нескольких тысяч. Однако в период 1940–1945 гг. при разделении этих элементов стали уделять основное внимание их очистке и более глубокому изучению. В США интерес к этим элементам особенно вырос, когда выяснилось, что они входят в число основных компонентов продуктов ядерного деления. В результате были разработаны ионнообменные методы, которые наряду с селективным комплексообразованием и экстракцией в настоящее время полностью вытеснили более старые методы разделения (с. 547). Для получения металлов используют восстановление трифторидов металлическим кальцием.

Иттрий играет важную роль в электронике: он является основой фосфóров, используемых в производстве телевизионных экранов для получения красного цвета, а в виде гранатов, например $Y_3Fe_5O_{12}$, применяется в микроволновых фильтрах в радарах. Поскольку иттрий имеет малое поперечное сечение нейтронного захвата, он перспективен как замедлитель в ядерных реакторах, хотя нужны еще дополнительные исследования. В 1986–1987 гг. было объявлено об открытии *высокотемпературных сверхпроводников* $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ и $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, с которыми были связаны большие, хотя и несбывшиеся надежды на промышленное применение. Для последнего соединения критическая температура T_c (ниже которой он становится сверхпроводником) равна ~95 K. Такой температуры можно достичь, применяя в качестве охлаждающего агента жидкий азот, а не жидкий гелий, что и объясняет непрерывный поток публикаций об этих и подобных материалах (с. 505).

Лантан нашел ограниченное применение. Оксид лантана используется в качестве добавки в высококачественные оптические стекла для увеличения их показателя преломления. Он также был предложен как многофункциональный катализатор. «Мишметалл» — неразделенная смесь лантанидов, содержащая 25% лантана, — применяется для производства легких кремней и, что более важно, для легирования сталей (с. 550).

Актиний встречается в природе как продукт распада ^{235}U:

$$^{235}_{92}U \xrightarrow[7{,}04\cdot10^8\ \text{лет}]{\alpha} {}^{231}_{90}Th \xrightarrow[25{,}52\ \text{ч}]{\beta^-} {}^{231}_{91}Pa \xrightarrow[3{,}28\cdot10^4\ \text{лет}]{\alpha} {}^{227}_{89}Ac \xrightarrow[21{,}77\ \text{лет}]{\beta^-} {}^{227}_{90}Th \dashrightarrow$$

Следует отметить, что периоды полураспада таковы, что одна тонна природной урановой руды содержит в среднем только ~0,2 мг Ac. Альтернативный источник актиния — облучение ^{226}Ra нейтронами в ядерном реакторе:

$$^{226}_{88}Ra + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{227}_{88}Ra \xrightarrow[42{,}2\ \text{мин}]{\beta^-} {}^{227}_{89}Ac \dashrightarrow$$

В любом случае для выделения элемента необходимы ионный обмен или экстракция, и в лучшем случае актиний можно получить в миллиграммовых количествах, поэтому не может быть и речи о его широком применении.

20.2.3. Свойства элементов и простых веществ

Некоторые свойства элементов 3-й группы и соответствующих простых веществ приведены в табл. 20.1. Каждый элемент имеет нечетный порядковый номер и несколько стабильных изотопов.

Таблица 20.1. Некоторые свойства элементов 3-й группы

Свойство	Sc	Y	La	Ac
Атомный номер	21	39	57	89
Число природных изотопов	1	1	2	(2)
Атомная масса	44,955910(8)	88,90585(2)	138,9055(2)	227,0277[a]
Электронная конфигурация	$[Ar]3d^14s^2$	$[Kr]4d^15s^2$	$[Xe]5d^16s^2$	$[Rn]6d^17s^2$
Электроотрицательность	1,3	1,2	1,1	1,1
Металлический радиус (КЧ 12), нм	0,162	0,180	0,187	–
Ионный радиус (КЧ 6), нм	0,0745	0,090	0,1032	0,112
$E°(M^{3+} + 3e^- = M(тв))$, В	−2,03	−2,37	−2,37	−2,6
Т. пл., °С	1539	1530	920	817
Т. кип., °С	2748	3264	3420	2470
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	15,77	11,5	8,5	(10,5)
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	332,71	367	402	(293)
$\Delta H_{обр}$ (одноатом. газ), кДж · моль$^{-1}$	376(±20)	425(±8)	423(±6)	–
Плотность, г · см$^{-3}$	3,0	4,5	6,17	–
Удельное электрическое сопротивление (20 °С), мкОм · см	50–61	57–70	57–80	–

[a] Значение для радиоизотопа с наибольшим периодом полураспада (^{227}Ac).

Простые вещества представляют собой довольно мягкие серебристо-белые металлы. Поскольку элементы этой группы в периодической системе располагаются в начале блока переходных элементов, они обладают промежуточными свойствами: каждый элемент менее электроположителен, чем его предшественник из 2-й группы, но более электроположителен, чем последующие переходные элементы. В то же время увеличение электроположительности более тяжелых элементов в группе согласуется с увеличением размеров их атомов. Обратная закономерность для электроотрицательности показана на рис. 20.1.

Как и в случае бора и алюминия (в 13-й группе), нижележащие электронные оболочки у рассматриваемых элементов представляют собой электронные конфигурации предшествующих благородных газов. И действительно, как указывалось

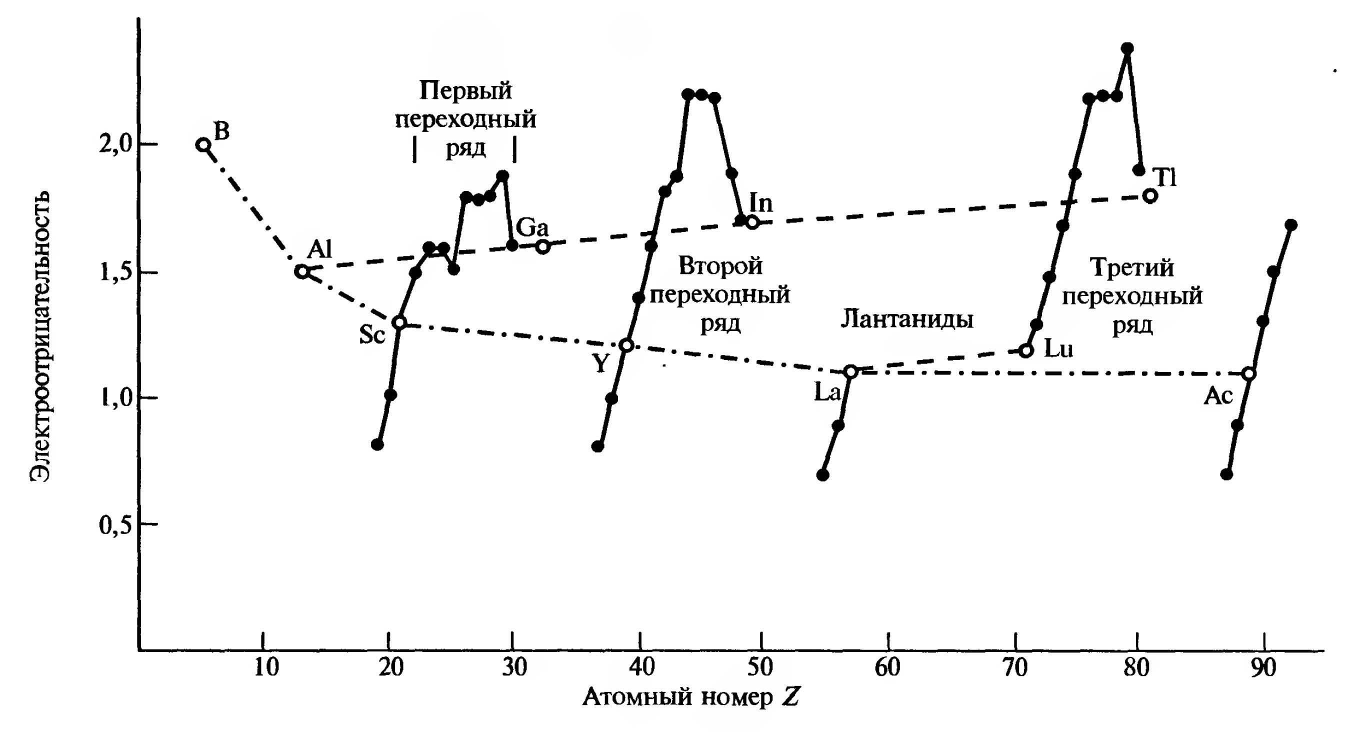


Рис. 20.1. Электроотрицательности элементов 3-й и 13-й групп

в гл. 7, закономерное изменение атомных свойств наблюдается при переходе от B и Al к элементам 3-й группы, а не к более тяжелым элементам 13-й группы (т. 1, с. 214). Однако присутствие *d*-электрона в атоме каждого элемента этой группы (в отличие от *p*-электрона в атомах B, Al и других элементов 13-й группы) проявляется в свойствах простых веществ. Например, температуры плавления и кипения (рис. 20.2), а также энтальпии соответствующих переходов демонстрируют немонотонное изменение и возрастают при движении от Al к Sc, а не к Ga. Это указывает на то, что по сравнению с *p*-электроном *d*-электрон связан более прочно. Причина, по-видимому, в том, что *d*-электроны образуют более локализованные связи в металле. Таким образом, хотя Sc, Y и La характеризуются типичными металлическими структурами (гексагональные плотнейшие упаковки; другие модификации — при более высоких температурах), их удельное сопротивление намного выше, чем у Al (рис. 20.3). Очевидно, что удельное сопротивление является функцией тепловых колебаний кристаллической решетки, а также степени локализации валентных электронов. Но именно такая суще-

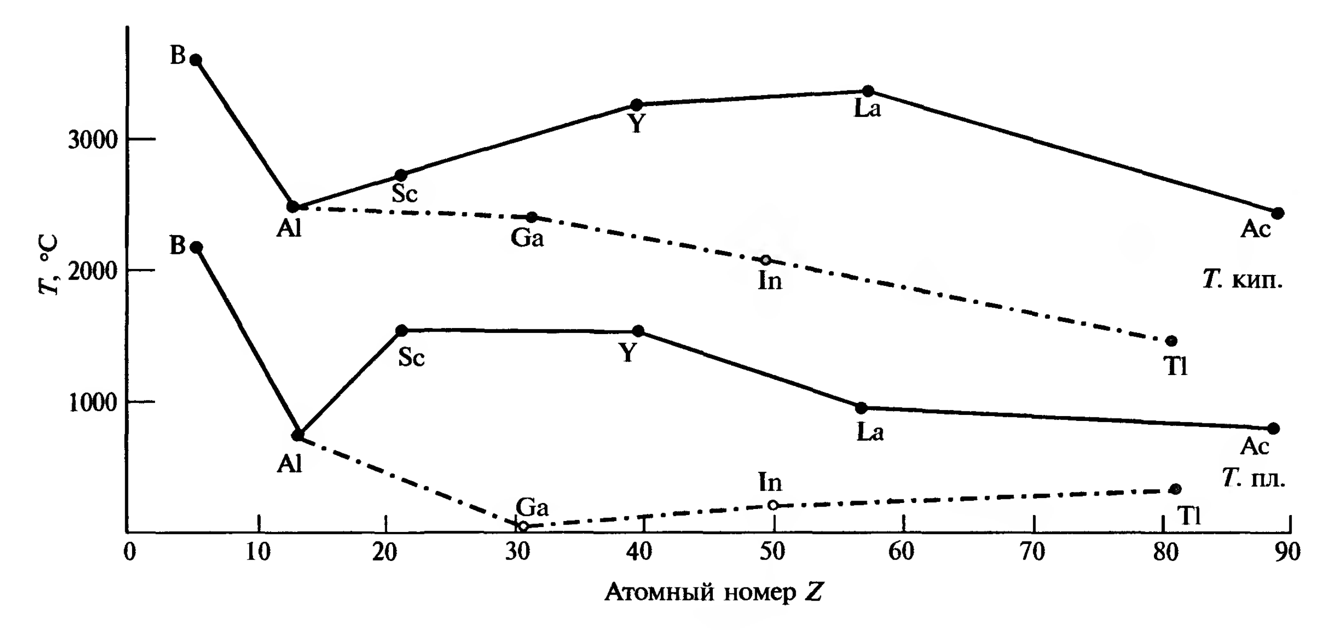


Рис. 20.2. Температуры плавления и кипения простых веществ элементов 3-й и 13-й групп

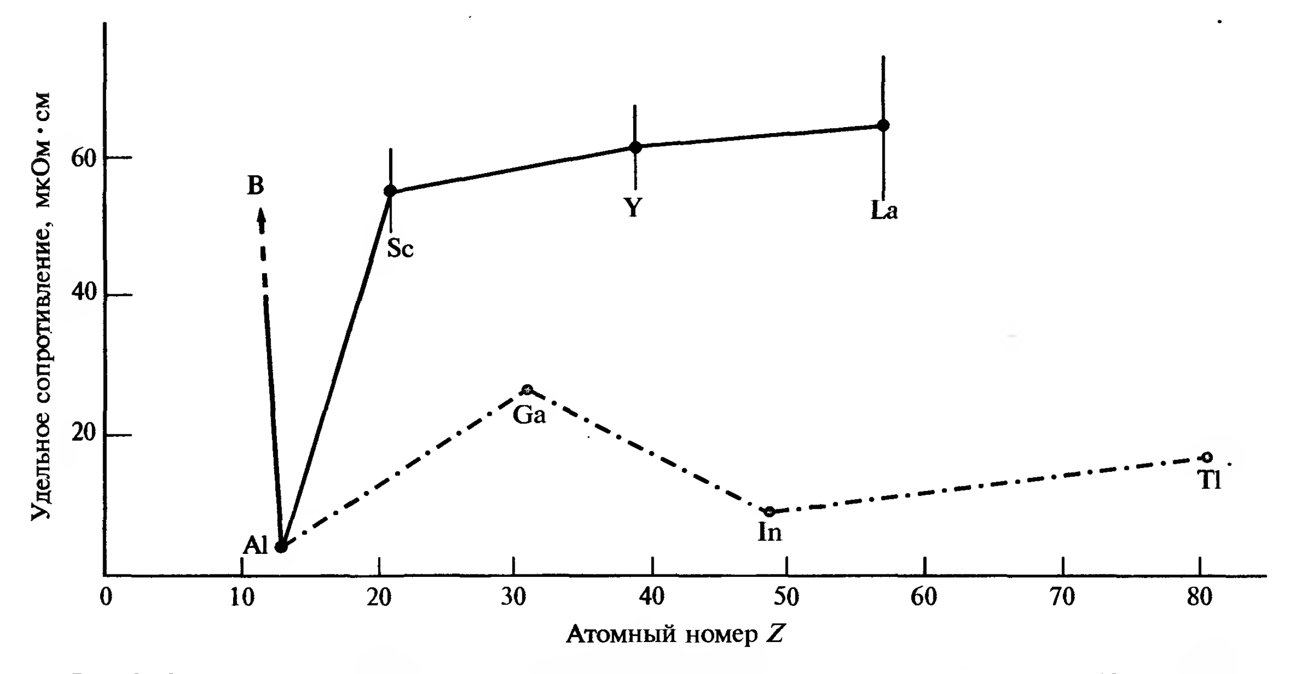


Рис. 20.3. Удельное электрическое сопротивление простых веществ элементов 3-й и 13-й групп

ственная разница между Al и Sc указывает, по-видимому, на значительное уменьшение подвижности *d*-электрона в последнем.

20.2.4. Химические свойства

В целом реакционная способность металлов увеличивается вниз по группе. На воздухе они тускнеют: La быстро, а Y гораздо медленнее — из-за образования зашитной оксидной пленки. Все металлы сгорают на воздухе с образованием оксидов M_2O_3. При комнатной температуре они реагируют с галогенами, а при нагревании — с большинством неметаллов; восстанавливают воду с выделением водорода, особенно в мелкодисперсном состоянии или при нагревании, растворяются в разбавленных кислотах. Сильные кислоты дают растворимые соли, тогда как слабые, такие как HF, H_3PO_4 и $H_2C_2O_4$, образуют малорастворимые или нерастворимые соединения.

В основном химия этих элементов касается образования катионов в степени окисления +3 за счет потери всех трех валентных электронов и сводится к хорошо изученной химии водных растворов. Вследствие этого, хотя каждый представитель группы является первым элементом переходного ряда, их свойства не типичны для переходных элементов. Для металлов этой группы не характерны переменные степени окисления и способность образовывать координационные соединения с различными лигандами. Следует отметить, однако, что были получены соединения этих металлов в низких степенях окисления (см. разд. 20.3.1), а также небольшое число металлоорганических (преимущественно циклопентадиенильных) производных. Различия в химическом поведении в пределах группы в значительной степени обусловлены различиями в размерах ионов M^{III}. Скандий, самый легкий из них и с самым маленьким ионным радиусом, наименее основен и является наиболее сильным комплексообразователем. Его свойства незначительно отличаются от свойств алюминия. В водных растворах соли скандия заметно гидролизованы, а оксид скандия проявляет отчасти кислотные свойства. С другой стороны, лантан и актиний (насколько последний изучен) проявляют основные свойства, сближающие их с кальцием.

Большая часть структурных исследований опиралась исключительно на рентгенографические методы. В то же время ядра этих элементов ^{45}Sc, ^{89}Y и ^{139}La имеют распространенность в природе более 99,9% и $I = {}^7/_2$, $^1/_2$ и $^7/_2$ соответственно. Следовательно, все более важным становится применение исследований ЯМР [4], главным образом для растворов, хотя и для твердых веществ тоже [5].

20.3. Соединения скандия, иттрия, лантана и актиния

20.3.1. Соединения [6]

Оксиды M_2O_3 представляют собой белые твердые вещества, получаемые непосредственным взаимодействием простых веществ. Атомы металлов в Sc_2O_3 и Y_2O_3 6-координированные, бóльший же по размеру ион La^{III} образует такую структуру только при нагревании, а при обычных условиях более устойчива 7-координационная структура. При добавлении воды La_2O_3 подобно извести с шипением подвергается «гашению» с выделением большого количества тепла. Гидроксиды $M(OH)_3$ (для скандия, вероятно, гидратированный оксид) получаются в виде студенистых осадков из водных растворов солей при добавлении гидроксидов щелочных металлов. Для скандия этот осадок можно перевести в раствор при добавлении избытка концентрированного раствора NaOH, при этом образуется анионный комплекс $[Sc(OH)_6]^{3-}$. Гидроксиды иттрия и лантана обладают только основными свойствами, причем последний гидроксид поглощает атмосферный CO_2 с образованием оснóвных карбонатов.

Бесцветные диамагнитные соли металлов(III) лучше всего получать взаимодействием их оксидов или гидроксидов с соответствующей кислотой. Растворы, содержащие катионы M^{III}, в особенности катионы Sc^{III}, подвергаются значительному гидролизу с образованием полимерных гидроксо-частиц.

Галогениды, кроме фторидов, расплываются на воздухе и очень хорошо растворимы в воде. Осаждение нерастворимых фторидов можно использовать как качественную реакцию на эти элементы. Склонность Sc^{III} к комплексообразованию иллюстрируется тем, что избыток ионов F^- приводит к растворению первоначально выпавшего осадка ScF_3 и образованию $[ScF_6]^{3-}$. И действительно, $M_3[ScF_6]$ ($M = NH_4^+$, Na^+, K^+) были выделены еще в 1914 г. Безводные галогениды лучше всего получать непосредственным взаимодействием простых веществ, а не нагреванием гидратов, поскольку последнее вызывает гидролиз. Например, нагревание гидратированных хлоридов дает Sc_2O_3, YClO и LaClO соответственно, хотя для получения AcClO необходим перегретый водяной пар. На примере

безводных галогенидов можно очень хорошо проиллюстрировать влияние размера иона на координационное число металла [2]. Во всех четырех галогенидах скандий имеет КЧ 6. Иттрий также обычно 6-координированный, однако во фториде его атом имеет восемь ближайших соседей и одного на несколько большем расстоянии (8 + 1). Бóльший по размеру ион La характеризуется координацией (9 + 2) во фториде, тогда как в хлориде и бромиде его КЧ 9, а в иодиде — 8.

Известны сульфаты и нитраты, которые при нагревании разлагаются до оксидов.

Получены двойные сульфаты типа $M_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$; лантан (в отличие от Sc и Y) образует двойной нитрат $La(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$. Следует отметить, что двойные нитраты широко применяли для отделения индивидуальных лантанидов методом фракционной кристаллизации.

Взаимодействие металлов с водородом дает хорошо проводящие соединения состава MH_2, аналогичные нестехиометрическим гидридам последующих переходных металлов (т. 1, сс. 70–71). За исключением случая ScH_2, дополнительное количество H_2 абсорбируется и вызывает уменьшение электропроводности до тех пор, пока не получатся соединения предельного состава MH_3, подобные ионным гидридам щелочноземельных металлов. Дигидриды, хотя они будто бы и содержат атомы металла в степени окисления +2, следует, по-видимому, рассматривать как псевдоионные соединения M^{3+} и $2H^-$ с дополнительным электроном в зоне проводимости. Однако тип связывания до сих пор вызывает споры (см. гл. 3, т. 1, с. 70).

Иодид лантана(II) LaI_2, — еще один пример соединения «двухвалентного» металла этой группы. Фактически иодид лантана(II) полностью аналогичен дигидридам. Однако наибольшее число примеров металлов в формально низких степенях окисления дают двойные и тройные галогениды, получаемые при продолжительном нагревании реагентов (до температур, иногда превышающих 1000 °C) в запаянных танталовых или ниобиевых сосудах. При взаимодействии ScX_3 и металлического Sc, а также соответствующего галогенида щелочного металла были получены соединения состава M^IScX_3, содержащие в линейных цепочках $[ScX_3^-]$ октаэдрически координированные атомы Sc^{II} [7]. В системе $ScCl_3 + Sc$ образуется не менее пяти восстановленных фаз, которые окрашены в темные цвета и чувствительны к кислороду и влаге [8]:

Sc_7Cl_{12} состоит из дискретных кластеров $[Sc_6Cl_{12}]^{3-}$ (подобных кластерам M_6Cl_{12} для ниобия и тантала, с. 327), а также отдельных ионов Sc^{3+};

Sc_5Cl_8 лучше рассматривать как $(ScCl_2^+)_n\,(Sc_4Cl_6^-)_n$, где октаэдры $ScCl_6$ с общими ребрами и октаэдры Sc_6 с общими ребрами расположены в параллельных цепочках;

структуры Sc_2Cl_3 и аналогичного по составу бромида, как и фаз LaX_3, неизвестны; в то же время было показано, что Y_2Cl_3 и Y_2Br_3 состоят из параллельных цепочек октаэдров Y_6, *причем цепочки объединены атомами хлора*;

Sc_7Cl_{10} построен из двойных цепочек из октаэдров Sc_6 с общими ребрами и параллельных цепочек из октаэдров $ScCl_6$ [9];

ScCl, образованный плотноупакованными слоями из атомов скандия и хлора в последовательности Cl–Sc–Sc–Cl, как и аналогичные соединения Y и La с Cl и Br, стабилизируется внедренными примесными атомами водорода [10].

Способность B, C, и N, а также H стабилизировать большое число подобных восстановленных фаз представляет собой основную проблему при их синтезе [11]. Кроме того, это фундамент для непрерывно расширяющейся химии кластеров, например $Sc_7X_{12}Z$, которые лучше рассматривать как $Sc(Sc_6X_{12}Z)$ (Z = C; X = Br, I; Z = B; X = I) [12].

20.3.2. Комплексные соединения [13, 14]

По сравнению с последующими элементами в соответствующих рядах переходных металлов скандий, иттрий и лантан характеризуются довольно бедной химией координационных соединений и образуют более слабые координационные связи. Следует отметить, что лантан по сравнению со скандием обычно даже менее склонен образовывать прочные координационные связи. Это отражается в значениях констант устойчивости ряда комплексов металл–edta состава 1 : 1:

Ион металла	Sc^{III}	Y^{III}	La^{III}	Fe^{III}	Co^{III}
$\lg K_1$	23,1	18,1	15,5	25,2	36,0

Значения констант несколько неожиданны для ионов с зарядом +3. Это обусловлено их большими ионными радиусами, а также более электроположительным характером, затрудняющим ковалентное связывание. Для лантана эти особенности выражены в бóльшей степени, чем для скандия, и в то время как La и Y очень похожи на лантаниды,

Sc имеет больше сходства с Al. Однако даже Sc относится к акцепторам класса *a* и легче всего образует комплексы с O-донорными лигандами, особенно хелатирующими. Комплексы с N-донорными и галогенидными лигандами изучены хуже, а соединения с S-донорными лигандами в основном ограничены комплексами иттрия и лантана с дитиокарбаматами и дитиофосфинатами $[M(S_2CNEt_2)_3]$ и $[M\{S_2P(C_6H_{11})_2\}_3]$.

Уже упоминался комплексный анион $[ScF_6]^{3-}$; что касается довольно многочисленных галогено-комплексов различной геометрии, то их, для предотвращения гидролиза, надо получать [15] «сухими» методами, причем иодо-комплексы неустойчивы. В других комплексах, например $[Sc(dmso)_6]^{3+}$ (где dmso — диметилсульфоксид, Me_2SO), $[Sc(bipy)_3]^{3+}$, $[Sc(bipy)_2(NCS)_2]^+$ и $[Sc(bipy)_2Cl_2]^+$, скандий имеет свое обычное КЧ 6. Сведения о соответствующих соединениях иттрия и лантана ограниченны, однако в $[Y(H_2O)_2(phen)_2(OH)]_2Cl_4 \cdot 2(phen) \cdot MeOH$ атом иттрия 8-координированный с геометрией квадратной антипризмы [16], тогда как в $[La(bipy)_2(NO_3)_3]$ для атома лантана КЧ 10. Это иллюстрирует общую закономерность, что при переходе сверху вниз по группе координационные числа, как правило, становятся больше шести. В водных растворах при отсутствии других лигандов Y^{III}, по-видимому, непосредственно координирован восьмью молекулами воды, а La^{III} — девятью молекулами воды; а в $M(OH)_3$ (M = Y, La) ион металла 9-координированный (трехшапочная тригональная призма).

Самое характерное координационное число для лантана, и, возможно, даже для иттрия, равно 8, причем наиболее предпочтительные координационные полиэдры — квадратная антипризма и додекаэдр. Рассмотренные ниже ацетилацетонатные (acac) комплексы служат примерами квадратно-антипризматической геометрии, тогда как $Cs[Y(CF_3COCHCOCF_3)_4]$ — додекаэдрической. Предполагается, что вследствие лиганд-лигандного отталкивания кубическая геометрия значительно менее выгодна в дискретных комплексах, тем не менее, как было показано, комплекс $[La(bipyO_2)_4]ClO_4$, где $bipyO_2$ — 2,2′-бипиридиндиоксид, практически кубический.

N N
O O

На примере оксалатов и β-дикетонатов можно проиллюстрировать постепенное изменение свойств в пределах группы. При добавлении оксалата щелочного металла к водному раствору, содержащему катион M^{III}, образуются осадки соответствующих оксалатов, растворимость которых в избытке оксалата щелочного металла значительно уменьшается вниз по группе. Оксалат скандия легко растворяется с образованием анионного комплекса $[Sc(C_2O_4)_2]^-$. Оксалат иттрия также до некоторой степени растворим, в то время как оксалат лантана растворяется очень незначительно. Все три элемента образуют ацетилацетонаты: ацетилацетонат скандия $[Sc(acac)_3]$, как правило, безводный и, вероятно, псевдооктаэдрический; в комплексе $[Y(H_2O)(acac)_3]$, имеющем геометрию одношапочной тригональной призмы (с. 257), у атома иттрия КЧ 7; координационный полиэдр в $[Y(H_2O)_2(acac)_3] \cdot H_2O$ и $[La(H_2O)_2(acac)_3]$ представляет собой искаженную квадратную антипризму (с. 258), а КЧ атома металла равно 8. Комплекс скандия возгоняется без разложения, тогда как соединения иттрия и лантана разлагаются около 500 °С, причем дегидратация осложняется разложением и полимеризацией.

Особый интерес вызывают алкоксиды и арилоксиды рассматриваемых элементов, особенно иттрия [17]. Это связано с их возможным применением в производстве материалов для электронной техники и керамики [18], в частности высокотемпературных сверхпроводников, путем осаждения чистых оксидов методом металлоорганического химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Эти соединения чувствительны к влаге, но, как правило, полимерные и нелетучие, поэтому были предприняты попытки ингибировать полимеризацию и добиться необходимой летучести, применяя объемные алкоксидные лиганды. Соединения типа $M(OR)_3$ (R = 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфеноксид) действительно представляют собой 3-координационные (пирамидальные) мономеры, правда, недостаточно летучие. Лучшие результаты были достигнуты с фторированными алкоксидами, полученными при взаимодействии соответствующих спиртов с трис{бис(триметилсилил)амидами}:

$$[M\{N(SiMe_3)_2\}_3] + 3ROH \longrightarrow M(OR)_3 + 3(Me_3Si)_2NH, \text{ например, } R = (CF_3)_2MeC-$$

Соединения иттрия и лантана, будучи полимерными, на удивление летучи. В тетрагидрофуране [19] получаются летучие октаэдрические мономеры состава $[M(thf)_3(OR)_3]$, M = Y, La. В искажен-

ном тригонально-бипирамидальном комплексе $[La(thf)_2(Odpp)_3] \cdot (thf)$ координационное число 5 стабилизируется за счет 2,6-дифенилфенолятных лигандов [20].

Известны комплексы лантана и лантанидов с ЭДТА. Например, $K[La(H_2O)_3(edta)] \cdot 5H_2O$ 9-координационный, но стерические затруднения, налагаемые лигандом edta, вызывают искажения геометрии трехшапочной тригональной призмы. В комплексе $[La(H_2O)_4(edtaH)] \cdot 3H_2O$ координационное число La равно 10, а его геометрия основана на той же структуре, но с дополнительной молекулой воды, «вдавленной» между тремя координированными молекулами воды.

Наиболее высокие координационные числа достигаются с помощью хелатирующих лигандов, образующих очень маленький угол на атоме металла, например, SO_4^{2-} и NO_3^- (с. 259). В нонагидрате сульфата лантана $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ на самом деле присутствуют два типа атомов La^{III}: атомы первого типа координированы 12 атомами кислорода сульфат-ионов, тогда как атомы второго типа — шестью молекулами воды и тремя атомами кислорода из ионов SO_4^{2-}. В комплексе $[Y(NO_3)_5]^{2-}$ КЧ Y^{III} равно 10, а в аналогичном по составу комплексе скандия, хотя один из нитрат-ионов только монодентатный, координационное число достигает необычно высокого для скандия значения 9.

Многие из рассмотренных комплексов с высокими координационными числами характеризуются низкой симметрией, которая определяется, главным образом, стереохимическими особенностями лигандов. Это, а также тот факт, что высокие КЧ достигаются почти исключительно с кислородсодержащими донорными лигандами, согласуется с предположением, что связывание преимущественно электростатическое, а не направленное ковалентное.

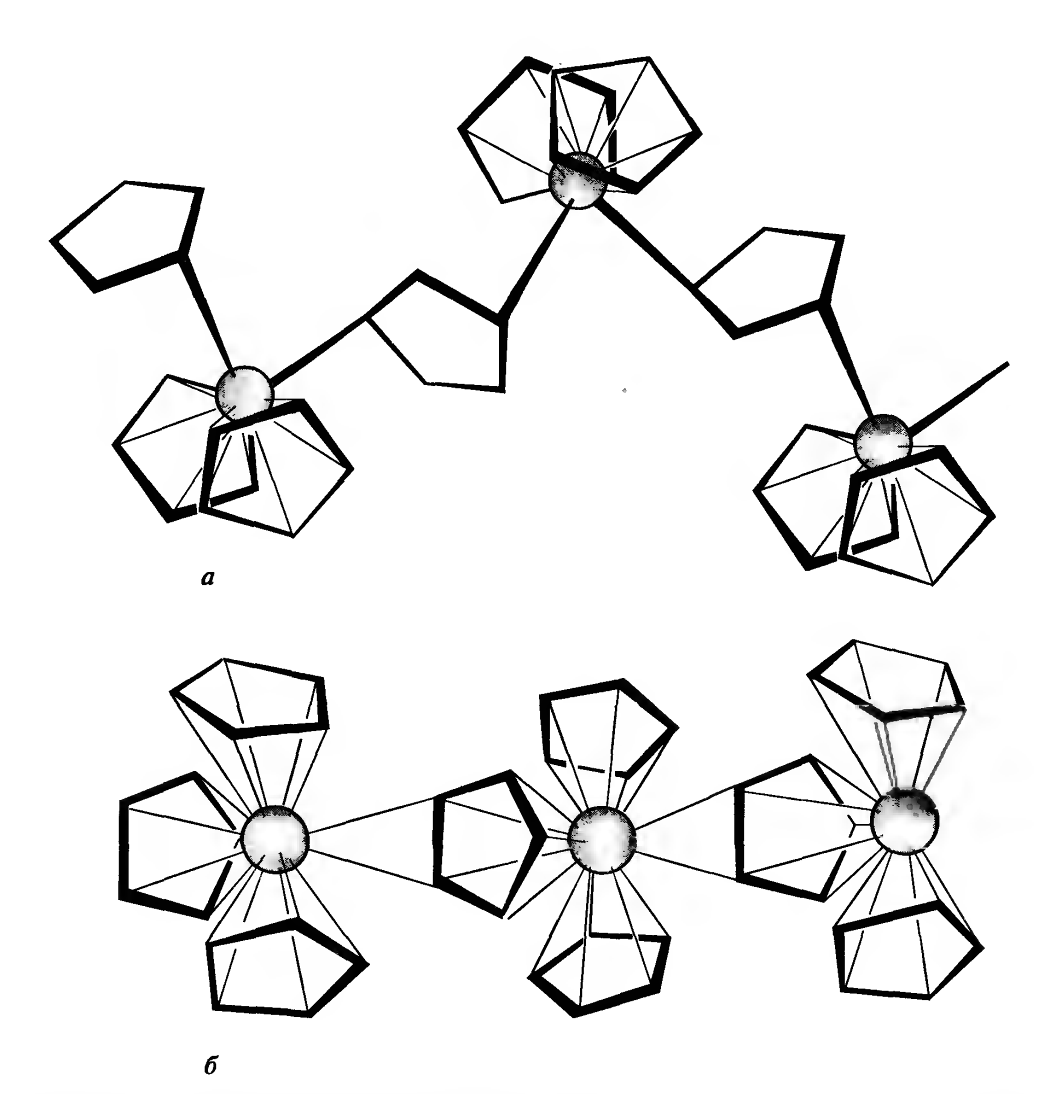


Рис. 20.4. Структуры $[Sc(C_5H_5)_3]$ (*а*) и $[La(C_5H_5)_3]$ (*б*). Следует отметить, что общее число связей, образованных с лигандами каждым атомом Sc, равно 12, а для более крупного атома La — 17

20.3.3. Металлоорганические соединения [2, 21, 22]

На основании электронного строения атомов рассматриваемых элементов не следует ожидать их значительного взаимодействия с π-акцепторными лигандами, хотя при одновременной конденсации паров простого вещества с избытком объемного лиганда 1,2,3-три-*трет*-бутилбензола при 77 К образуются неустойчивые сэндвичевые соединения $[M(\eta^6\text{-}Bu^t_3C_6H_3)_2]$ (M = Sc, Y) — первые примеры производных этих элементов в нулевой степени окисления [23]. Металлоорганическая химия элементов этой группы, как и лантанидов, представлена в основном соединениями с циклопентадиеном и его метильными производными [23]. Многие из них термически устойчивы, но все они чувствительны к влаге и кислороду. Первыми были получены ионные циклопентадиениды $M(C_5H_5)_3$. Их получали при взаимодействии безводного MCl_3 с NaC_5H_5 в тетрагидрофуране с последующей очисткой вакуумной сублимацией при 200–250 °С. Твердые вещества представляют собой полимеры. Соединение скандия $[Sc(C_5H_5)_3]$ содержит зигзагообразные цепочки из групп $\{Sc(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2\}$, объединенных посредством $\eta^1{:}\eta^1\text{-}C_5H_5$-мостиков [24] (рис. 20.4,*а*), в то же время как в аналогичном соединении лантана зигзагообразные цепочки из групп $\{La(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2\}$ объединены уже $\eta^5{:}\eta^2\text{-}C_5H_5$-мостиками [25] (рис. 20.4,*б*). Эти соединения — реакционноспособные вещества, и с такими нейтральными лигандами, как аммиак и фосфины, они образуют «тетраэдрические» мономеры $[M(C_5H_5)_3L]$.

Соединения типа $M(C_5H_5)_2Cl$, фактически представляющие собой димеры с мостиковыми атомами хлора $[(C_5H_5)M(\eta\text{-}Cl)_2M(C_5H_5)]$, демонстрируют широкое разнообразие реакций замещения, в которых мостиковый атом хлора может быть заменен разнообразными лигандами, в том числе H, CN, NH_2, MeO и алкильными группами.

Для скандия и иттрия также были получены мономерные алкильные соединения состава MR_3; следует отметить, что алкильные группы должны быть объемные и не содержать β-атомов водорода, например Me_3SiCH_2 и Me_3CCH_2 (с. 266).

Литература

1 R.C. Vickery, Scandium, yttrium and lanthanum, Chap. 31 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, pp. 329–353, Pergamon Press, Oxford, 1973 (и ссылки из этой главы). C.T. Horovitz (ed.), *Scandium: Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology*, Academic Press, London, 1975, 598 pp.

2 S. Cotton, *Lanthanides and Actinides*, Macmillan, Basingstoke, 1991, 192 pp.

3 K.A. Gschneidner, L. Eyring (eds), *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vols. 1–21, 1978–1995, Elsevier, Amsterdam.

4 J. Mason. *Polyhedron*, **8**, 1657–1668 (1989).

5 A.R. Thompson, E. Oldfield, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 27–29 (1987).

6 G. Meyer, L.R. Morss (eds), *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1991, 367 pp.

7 A. Lachgar, D.S. Dudis, P.K. Dorhout, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **30**, 3321–3326 (1991).

8 J.D. Corbett, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 239–246 (1981).

9 F.J. Di Salvo, J.V. Waszczak, W.M. Walsh, Jr., L.W. Rupp, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **24**, 4624–4625 (1985).

10 A. Simon, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 159–183 (1988) (см. с. 176). H. Mattausch, R. Eger, J.D. Corbett, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **616**, 157–161 (1992).

11 J.D. Corbett in *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, pp. 159–173, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1991.

12 D.S. Dudis, J.D. Corbett, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.*, **25**, 3434–3438 (1986).

13 G.A. Melson, R.W. Stotz, *Coord. Chem. Revs.*, **7**, 133–160 (1971).

14 F.A. Hart, Scandium, Yttrium and the Lanthanides, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, pp. 1059–1127, Pergamon Press, Oxford, 1987.

15 G. Meyer, p. 145–158 in [6].

16 M.D. Grillone, F. Benetollo, G. Bombieri, *Polyhedron*, **10**, pp. 2171–2177 (1991).

17 R.C. Mehrotra, A. Singh, U.M. Tripathy, *Chem. Revs.*, **91**, 1287–1303 (1991).

18 D.C. Bradley, *Chem. Revs.*, **89**, 1317–1322 (1989).

19 D.C. Bradley, H. Chudzynska, M.E. Hammond, M.B. Hurstholise, M. Motevalli, W. Ruowen, *Polyhedron*, **11**, 375–379 (1992).

20 G.B. Deacon, B.M. Gatehouse, Q. Shen, G.N. Ward, E.R.T. Tiekink, *Polyhedron*, **12**, 1289–1294 (1993).

21 T.J. Marks, R.D. Ernst, Chap. 21 in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, pp. 173–270, Pergamon Press, Oxford, 1982.

22 M.N. Bochkarev, L.N. Zakharov, G.S. Kalinina, *Organoderivatives of Rare Earth Elements*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1995, 532 pp.

23 F.G.N. Cloke, K. Khan, R.N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1372–1373 (1991).

24 J.L. Atwood, K.D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1488–1491 (1973).

25 S.H. Eggers, J. Kopf, R.D. Fischer, *Organometallics*, **5**, 383–385 (1986).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	**22 Ti**	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	**40 Zr**	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	**72 Hf**	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

21 Титан, цирконий, гафний

21.1. Введение

В 1791 г. Уильям Грегор, английский викарий из городка Корниш и одновременно химик-любитель, изучал песок из местной реки Хелфорд. Магнитом он извлек черное вещество (теперь оно называется ильменит), из которого удалил железо обработкой хлороводородной кислотой. Остаток, с трудом растворимый в концентрированной серной кислоте, представлял собой оксид нового элемента. Затем Грегор стал изучать реакции, на которых было основано получение фактически всего TiO_2 вплоть до 1960 г. Спустя четыре года немецкий химик М.Г. Клапрот независимо от Грегора открыл тот же оксид (или «землю») в образце руды, известной в настоящее время как рутил, и назвал элемент титаном (в честь Титанов, детей Неба и Земли, которые, согласно греческой мифологии, были обречены жить в недрах Земли). Ранее (в 1789 г.) Клапрот выделил оксид циркония из образца циркона $ZrSiO_4$. Различные формы циркона (от арабского «*заргун*») были известны с древнейших времен как драгоценные камни. Неочищенные образцы титана и циркония были получены Й. Берцелиусом (Швеция) в 1824 г. (Zr) и 1825 г. (Ti), однако высокочистые металлы были получены значительно позднее. В 1910 г. М. Хантер (США) для получения титана восстановил $TiCl_4$ натрием, а А. ван Аркель и Я. де Бур (Нидерланды) в 1925 г. получили цирконий разложением его иодида (см. ниже).

Открытие гафния было одним из наиболее спорных эпизодов в истории химии [1]. В 1911 г. Ж. Урбен, французский химик и крупный специалист по «редким землям», заявил, что он выделил элемент с атомным номером 72 из образца отходов редких земель, и назвал его цельтием. Теперь уже, понимая значение работы Г. Мозли и Н. Бора по строению атома, кажется невероятным, что 72-й элемент можно было обнаружить в достаточных количествах вместе с редкими землями. В начале XX в. этого не знали, и в 1922 г. Урбен и А. Довилье заявили о наличии у них рентгенографического доказательства их открытия. Однако в то время Нильс Бор уже разработал свою атомную теорию, так что он был уверен, что элемент 72 — это элемент 4-й группы, и его скорее можно обнаружить вместе с цирконием, чем с редкими землями. Д. Костер (Нидерланды) и Д. фон Хевеши (Венгрия), работая в 1922/1923 гг. в лаборатории Бора в Копенгагене, применили рентгеновский спектральный анализ (метод Мозли) для доказательства наличия элемента 72 в норвежском цирконе, и этот элемент был назван гафнием (от лат. *Hafnia* — древнего названия Копенгагена). Отделение циркония от гафния проводили методом многократной перекристаллизации комплексных фторидов, а сам металлический гафний был получен восстановлением натрием. О резерфордии ($Z = 104$) см. с. 596–598.

21.2. Элементы [2]

21.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Титан, составляющий 0,63% горных пород земной коры, относится к распространенным элементам (девятый среди всех элементов и второй — среди переходных). Из всех переходных элементов цирконий (0,016%) уступает только Fe, Ti и Mn. Даже гафний ($2{,}8 \cdot 10^{-4}$%) так же распространен, как Cs и Br.

То, что в прошлом эти элементы были неизвестны, обусловлено их рассеянностью, а также труд-

ностью получения чистых металлов. Подобно своим предшественникам из 3-й группы они относятся к металлам класса *a* и найдены в виде силикатов и оксидов во многих силикатных породах. Последние часто устойчивы к выветриванию и накапливаются в прибрежных отложениях, которые можно выгодно разрабатывать.

Ильменит ($FeTiO_3$) и рутил (TiO_2) — два наиболее известных минерала титана. Ильменит представляет собой черный песчанистый минерал, который добывают в Канаде, США, Австралии, Скандинавии и Малайзии, тогда как рутил — преимущественно в Австралии. Основные минералы циркония — циркон ($ZrSiO_4$) и бадделеит (ZrO_2). Их добывают главным образом в Австралии, Южно-Африканской Республике и бывшем СССР. Эти минералы всегда содержат гафний (как правило, около 2% от содержания циркония). Только в немногих минералах, например в альвите $MSiO_4 \cdot xH_2O$ (M = Hf, Th, Zr) содержание гафния иногда выше, чем циркония. Вследствие лантанидного сжатия (с. 550) ионные радиусы Zr и Hf почти одинаковы, поэтому они ассоциированы в природе и очень близки по химическим свойствам.

21.2.2. Получение и применение металлов [3]

При разработке методов получения металлов из оксидных руд нужно было решать две проблемы. Прежде всего, восстановление углеродом невозможно из-за образования нереакционноспособных карбидов (т. 1, с. 282), и даже восстановление с помощью Na, Ca или Mg не дает полного удаления кислорода. Кроме того, эти металлы при высоких температурах крайне активные, и если их получают на воздухе, то они почти всегда загрязнены кислородом и азотом.

В 1932 г. Вильгельм Кролл (Люксембург) получил титан восстановлением $TiCl_4$ кальцием, а позднее (1940 г.) — магнием и даже натрием. Высокая стоимость такого процесса не позволяла применять титан в промышленности. Однако у титана очень низкая плотность (~57% от плотности стали), что сочетается с высокой механической прочностью. При его легировании небольшими количествами таких металлов, как Al и Sn, отношение прочность/вес достигает наибольшего значения среди металлов, имеющих промышленное значение. Таким образом, примерно с 1950 г. титан стал востребован для производства газотурбинных двигателей, причем по мере решения производственных проблем, потребность в титане быстро возрастала. Его основное применение, по-прежнему, в самолетостроении, для изготовления как двигателей, так и корпусов летательных аппаратов. Титан также широко используется в химической технологии и морском оборудовании. По оценкам, современное мировое производство может превышать 120 000 т, хотя на самом деле оно ниже. Метод Кролла по-прежнему преобладает: ильменит или рутил нагревают с хлором и углеродом, например:

$$2FeTiO_3 + 7Cl_2 + 6C \xrightarrow{900\,^\circ C} 2TiCl_4 + 2FeCl_3 + 6CO$$

$TiCl_4$ фракционно отгоняют от $FeCl_3$ и других примесей, а затем восстанавливают расплавом магния в отсутствие воздуха в атмосфере аргона

$$TiCl_4 + 2Mg \xrightarrow{900\,^\circ C} Ti + 2MgCl_2$$

Расплавленый $MgCl_2$ периодически выгружают, а после охлаждения остаточный $MgCl_2$ и избыток магния удаляют выщелачиванием водой или разбавленной хлороводородной кислотой либо отгонкой, после чего получается титановая «губка». Ее измельчают и очищают с помощью царской водки (смесь концентрированных азотной и хлороводородной кислот в соотношении 1 : 3), плавят в атмосфере аргона или в вакууме и отливают в слитки. Применение натрия вместо магния требует некоторого изменения основного процесса, но дает продукт, который легче выщелачивать. По этой технологии металлический титан получается в гранулированном виде; для его обработки используют другие методы, для некоторых потребителей такая форма предпочтительнее.

Цирконий получают в промышленности также с помощью процесса Кролла. Однако применим и процесс Ван Аркеля–Де Бура, особенно тогда, когда важно полностью удалить кислород и азот. По второму методу черновой цирконий и небольшое количество иода нагревают в откачанном сосуде до примерно 200 °C, когда начинает испаряться ZrI_4. Одновременно с этим вольфрамовую или циркониевую нить нагревают электрическим током до температуры ~1300 °C, при которой ZrI_4 разлагается и чистый цирконий осаждается на нити. Для поддержания температуры постоянной по мере роста слоя металла силу тока постепенно увеличивают. Описанный метод применим для получения многих металлов при соответствующем подборе температурных условий. Цирконий проявляет высокую коррозионную стойкость, и на некоторых химических предприятиях он более предпочтите-

лен, чем нержавеющая сталь, титан и тантал. Он также применяется для легирования сталей, а при добавлении к ниобию образует сверхпроводящий сплав, сохраняющий сверхпроводимость в сильных магнитных полях. Обычно имеющийся в цирконии небольшой процент гафния не только не ухудшает, но в некоторых случаях может даже улучшать его свойства. Еще одно важное применение циркония — в качестве плакировки топливных стержней из диоксида урана в водоохлаждаемых ядерных реакторах. Легирование оловом (~1,5%) повышает коррозионную стойкость и устойчивость к облучению (сохраняет механическую прочность). Все это, а также очень незначительное поглощение «тепловых» нейтронов делает цирконий идеальным материалом для данной цели. К сожалению, гафний — мощный поглотитель тепловых нейтронов (в 600 раз более эффективный, чем Zr). Поэтому гафний необходимо удалять, хотя это и сопряжено с определенными трудностями. Были разработаны экстракционные методы разделения. Используя различную растворимость, например, двух нитратов в три-*н*-бутилфосфате или двух тиоцианатов в гексоне (метилизобутилкетоне), удалось уменьшить содержание гафния до значения ниже $1 \cdot 10^{-2}$%. Однако способность гафния поглощать нейтроны не всегда является недостатком, поскольку он применяется в качестве управляющих стержней в реакторах на атомных подводных лодках. Гафний получают так же, как и цирконий, но в значительно меньших количествах. О резерфордии см. на с. 597.

21.2.3. Свойства элементов и простых веществ

В табл. 21.1 представлены данные о свойствах элементов 4-й группы и их простых веществ. Следует отметить, что некоторые оценки неоднократно приходилось пересматривать, так как простые вещества трудно получить в чистом виде. У каждого элемента есть несколько природных изотопов. Наименее распространенные изотопы циркония и гафния радиоактивны, хотя и с очень продолжительным периодом полураспада ($^{96}_{40}Zr$: 2,76%, $3,6 \cdot 10^{17}$ лет; $^{174}_{72}Hf$: 0,162%, $2,0 \cdot 10^{15}$ лет).

Простые вещества представляют собой блестящие серебристые металлы с высокими температурами плавления. Для них характерна типичная для металлов гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ). При высоких температурах (882, 870 и 1760 °С для Ti, Zr и Hf соответственно) структура превращается в объемно-центрированную кубическую (ОЦК). Титан, цирконий и гафний обладают более высокой тепло- и электропроводностью, чем их предшественники из 3-й группы, но их не следует рассматривать как «хорошие» проводники по сравнению с большинством других металлов. Энтальпии плавления, испарения и атомизации также выше, т.е. дополнительный *d*-электрон способствует образованию более прочной металлической связи. Сравнение элементов группы 4 и 14 подобно сопоставлению группы 3 и 13: *d*-электроны элементов группы 4 способствуют более эффективному связыванию металл–металл в твердом веществе,

Таблица 21.1. Некоторые свойства элементов 4-й группы и простых веществ

Свойство		Ti	Zr	Hf
Атомный номер		22	40	72
Число природных изотопов		5	5	6
Атомная масса		47,867(1)	91,224(2)	178,49(2)
Электронная конфигурация		$[Ar]3d^24s^2$	$[Kr]4d^25s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^26s^2$
Электроотрицательность		1,5	1,4	1,3
Металлический радиус, нм		0,147	0,160	0,159
Ионный радиус (КЧ 6), нм	M(IV)	0,0605	0,072	0,071
	M(III)	0,0670	–	–
	M(II)	0,086	–	–
Т. пл., °С		1667	1857	2222 (или 2467)
Т. кип., °С		3285	4200	4450
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$		18,8	19,2	(25)
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$		425(±11)	567	571(±25)
$\Delta H_{обр}$ (одноатомн. газ), кДж · моль$^{-1}$		469(±4)	612(±11)	611(±17)
Плотность (25 °С), г · см$^{-3}$		4,50	6,51	13,28
Удельное электрическое сопротивление, мкОм · см		42,0	40,0	35,1

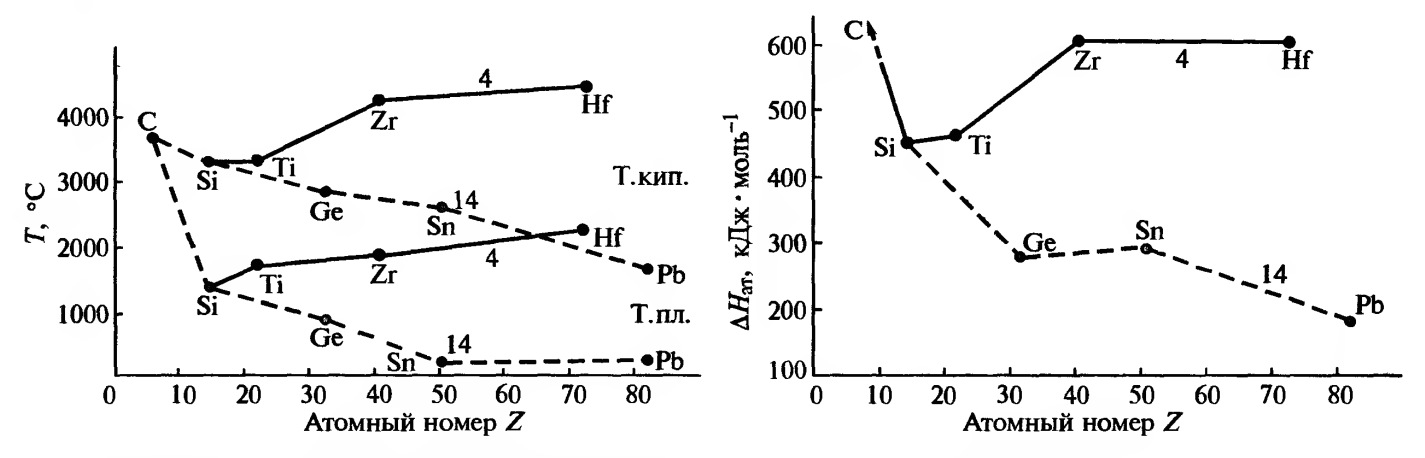


Рис. 21.1. Закономерности в изменении некоторых свойств простых веществ элементов 4-й и 14-й групп: *а* — температуры плавления и кипения; *б* — энтальпии атомизации

чем *p*-электроны более тяжелых элементов группы 14 (Ge, Sn, Pb). На рис. 21.1 видны изломы на зависимостях температуры плавления, температуры кипения и энтальпии атомизации, если переходить от C и Si к Ti, Zr и Hf, а не к Ge, Sn, Pb.

Механические свойства титана, циркония и гафния во многом определяются следовыми количествами таких примесей, как O, N, и C, которые вызывают хрупкость металлов и затрудняют их производство и обработку.

Ранее уже был рассмотрено влияние лантанидного сжатия на металлический и ионный радиусы гафния. Из-за близости радиусов Zr и Hf отношение плотностей этих металлов подобно отношению их атомных масс и очень близко к Zr : Hf = 1 : 2. На самом деле эти два элемента существенно отличаются только плотностью, температурами переходов и способностью к поглощению нейтронов. Близкое сходство второго и третьего членов заметно во всех последующих группах переходных элементов, но нигде оно не проявляется в большей степени, чем в 4-й группе.

21.2.4. Химические свойства

Элементы этой группы относительно электроположительны, но не в такой степени, как элементы 3-й группы. При высоких температурах они непосредственно реагируют с большинством неметаллов, особенно с кислородом, водородом (обратимо) и, в случае титана, с азотом (Ti фактически горит в N_2). В мелкораздробленном состоянии металлы пирофорны, поэтому следует соблюдать осторожность при их обработке во избежание образования мелких частичек окалины. Несмотря на присущую им реакционную способность, наиболее заметным свойством этих металлов в массивном виде при комнатной температуре является исключительная стойкость к коррозии, обусловленная образованием плотной, прочно сцепленной, самовосстанавливающейся оксидной пленки. Это особенно поразительно в случае циркония. За исключением фтороводородной кислоты (которая является лучшим растворителем, вероятно, благодаря образованию растворимых фторокомплексов), минеральные кислоты без нагревания практически с ними не взаимодействуют. На эти металлы не действуют даже горячие водные растворы щелочей. Присутствие окислителей, например азотной кислоты, часто понижает активность металлов (окислитель гарантирует сохранение защитной оксидной пленки).

По сравнению с титаном и цирконием химии гафния было уделено меньше внимания. Однако очевидно, что его химические свойства очень похожи на свойства циркония с незначительными различиями в растворимости и летучести, обнаруженными для большинства их соединений. Групповая степень окисления +4 наиболее важная в химии этих элементов, но она слишком высока для ионной связи. Оксиды более крупных атомов циркония и гафния обладают более осно́вными свойствами по сравнению с оксидом титана и демонстрируют обширную химию водных растворов и меньшую степень гидролиза. Титан в этой степени окисления (особенно его диоксид и тетрахлорид) весьма похож на очень близкое по размерам атома олово. Изучено большое число координационных соединений M^{IV} [4], причем наиболее устойчивы из них комплексы типа $[MF_6]^{2-}$, а также координационные соединения, содержащие лиганды с донорными атомами O и N.

Ионы M^{IV} гораздо меньше по размеру, чем их трехзарядные предшественники в 3-й группе, тем

не менее они достаточно велики (при их высоком заряде) для достижения КЧ 8 и более, которое, безусловно, выше обычных для большинства переходных элементов. Координационное число 8 не самое распространенное для титана, первого члена группы, но очень характерно для циркония и гафния, а сферическая симметрия d^0-конфигурации допускает стереохимическое разнообразие.

Низкие степени окисления для циркония и гафния представлены достаточно скупо. Даже титан в таких степенях окисления легко окисляется до степени окисления +4. Однако подобные соединения достаточно охарактеризованы, и какие бы аргументы ни приводились против отнесения скандия к переходным элементам, несомненно, что титан — переходный металл. В водных растворах Ti^{III} можно получить восстановлением Ti^{IV} либо цинком в разбавленной кислоте, либо электролитически. В разбавленных кислотах титан(III) существует в виде фиолетового октаэдрического иона $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (с. 307). Хотя титан(III) в какой-то степени подвергается гидролизу, можно выделить обычные соли типа галогенидов и сульфатов. Цирконий(III) и гафний(III) известны главным образом в виде тригалогенидов или их производных. В водных растворах они не существуют, так как восстанавливают воду. В табл. 21.2 приведены степени окисления и координационные полиэдры, найденные в комплексах титана, циркония и гафния, а также соответствующие примеры (см. также с. 597–598).

Следует отметить, что σ-связи М–С не являются прочными, а вклад синергического π-связывания, как и следует ожидать для металлов с небольшим числом *d*-электронов, невелик: например, из простых карбонилов известен только $Ti(CO)_6$, и то лишь по данным спектроскопии. Однако, как будет показано на с. 309, открытие, что соединения титана могут быть использованы как катализаторы полимеризации алкенов (олефинов), превратило металлоорганическую химию титана в промышленно важную область и стимулировало ее развитие. Металлоорганическая химия Zr и Hf, хотя и менее разработанная, чем для Ti, в последнее время также интенсивно развивается.

21.3. Соединения титана, циркония и гафния

Бинарные гидриды (т. 1, с. 68), бориды (т. 1, с. 145), карбиды (т. 1, с. 282) и нитриды (т. 1, с. 391) представляют собой твердые, тугоплавкие, нестехиометрические материалы с металлической проводимостью. Они уже были рассмотрены ранее вместе с аналогичными соединениями других металлов.

Таблица 21.2. Степени окисления и координационные полиэдры для титана, циркония и гафния

Степень окисления	КЧ	Координационный полиэдр	Ti	Zr/Hf
−1 (d^5)	6	Октаэдр	$[Ti(bipy)_3]^-$	$[Zr(bipy)_3]^-$
0 (d^4)	6	Октаэдр	$[Ti(bipy)_3]$	$[Zr(bipy)_3]$
2 (d^2)	6	Октаэдр	$TiCl_2$	Слоистые структуры и кластеры
	12	–	$[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_2]$	$[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_2]$
3 (d^1)	3	Плоский треугольник	$[Ti\{N(SiMe_3)_2\}_3]$	
	5	Тригональная бипирамида	$[Ti(NMe_3)_2Br_3]$	
	6	Октаэдр	$[Ti\{(NH_2)_2CO\}_6]^{3+}$	ZrX_3, (Cl, Br, I), HfI_3
4 (d^0)	4	Тетраэдр	$TiCl_4$	$ZrCl_4$(г) (в твердом состоянии октаэдрический)
	5	Тригональная бипирамида	$[Ti(NMe_3)_2OCl_2]$	–
		Квадратная пирамида	$[TiOCl_4]^{2-}$	–
	6	Октаэдр	$[TiF_6]^{2-}$	$[ZrF_6]^{2-}$, $ZrCl_4$(тв)
	7	Пентагональная бипирамида	$[Ti(S_2CNMe_2)_3Cl]$	$[NH_4]_3^+[ZrF_7]^{3-}$
		Одношапочная тригональная призма	$[Ti(O_2)F_5]^{3-}$	$[Zr_2F_{13}]^{5-}$
	8	Додекаэдр	$[Ti(\eta^5\text{-}NO_3)_4]$	$[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$
		Квадратная антипризма	–	$[Zr(acac)_4]$
	11	–	$[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)(S_2CNMe_2)_3]$	$[Zr(\eta^5\text{-}C_5H_5)(S_2CNMe_2)_3]$
	12	–	–	$[M(\eta^3\text{-}BH_4)_4]$

Дополнение 21.1. Диоксид титана в качестве пигмента

Из всех белых пигментов именно диоксид титана наиболее широко используется в настоящее время. Впечатляющий рост спроса показан в табл. А [5]:

Таблица А. Годовое мировое производство TiO_2

Год	1925	1937	1975	1993
TiO_2, т	5000	100 000	2 000 000	3 730 000

Диоксид титана находит основное применение в производстве красок, а также как покровный слой на бумаге и как наполнитель для резины и пластмасс.

Ценность TiO_2 как пигмента обусловлена его исключительно высоким показателем преломления в видимой области спектра. Так, хотя большие кристаллы прозрачны, мелкие частицы настолько сильно рассеивают свет, что их можно применять для изготовления непрозрачных пленок*. В табл. Б приведены показатели преломления для некоторых материалов. При производстве TiO_2 в зависимости от условий процесса получается одна из его полиморфных модификаций — анатаз или рутил. Поскольку у рутила показатель преломления несколько выше, его непрозрачность немного больше, поэтому в настоящее время получают в основном эту полиморфную модификацию диоксида титана.

Помимо хороших оптических характеристик, TiO_2 химически инертен, поэтому он и вытеснил «белый свинец» $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$: в производственных условиях при изготовлении красок или под влиянием погодных условий последнее соединение образует черный и токсичный PbS. К сожалению, природные модификации диоксида титана всегда окрашены, иногда интенсивно, за счет примесей. Вот почему необходима дорогостоящая технология для изготовления пигментов приемлемого качества. Применяют два основных процесса: *сульфатный* и *хлоридный* (рис. А), составляющие примерно 56 и 44% соответственно от общего мирового производства. Основные реакции хлоридного процесса следующие:

$$2TiO_2 + 3C + 4Cl_2 \xrightarrow{950\,°C} 2TiCl_4 + CO_2 + 2CO$$

и

$$TiCl_4 + O_2 \xrightarrow{1000-1400\,°C} TiO_2 + 2Cl_2$$

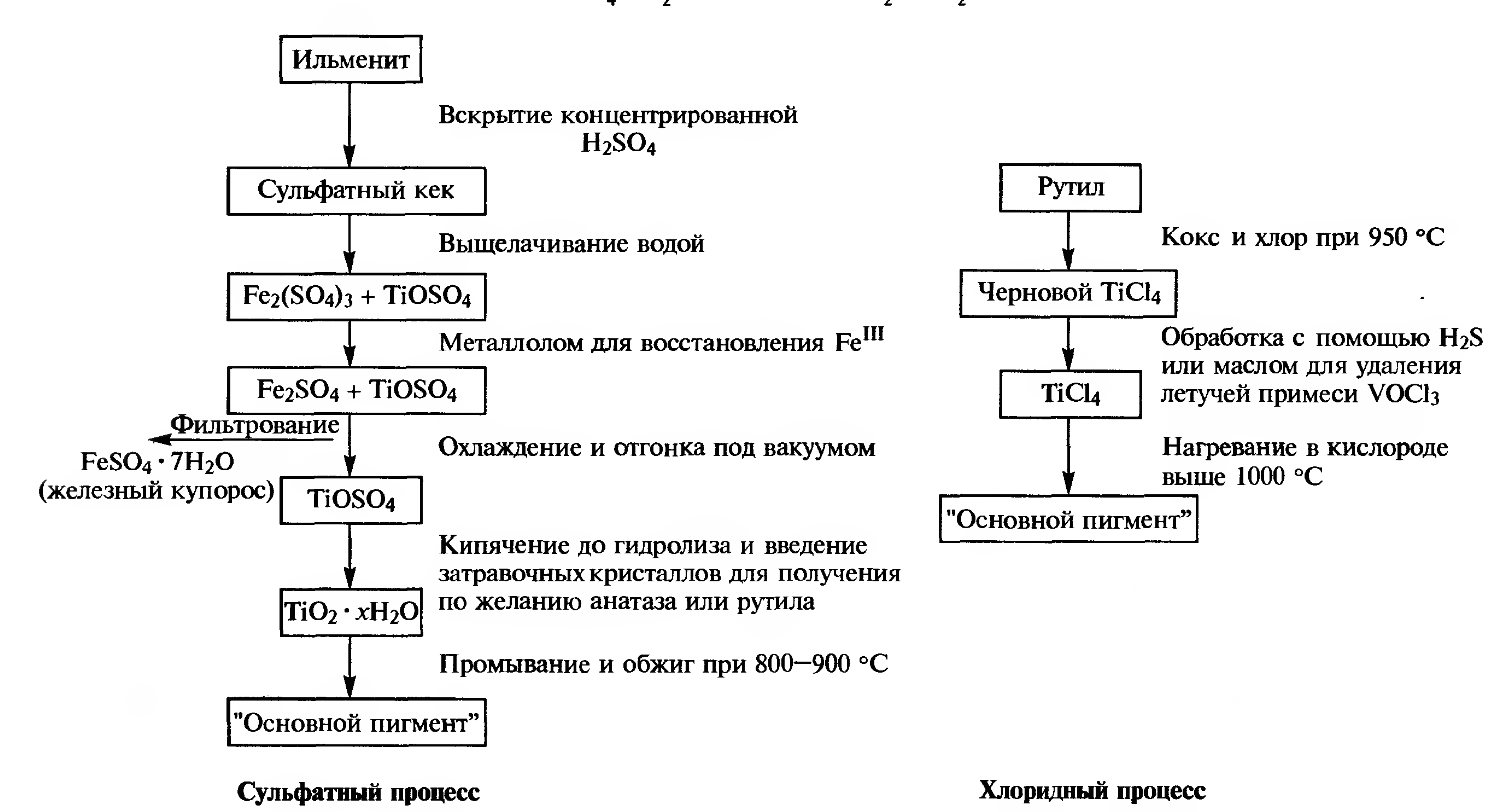


Рис. А. Схемы технологических процессов в производстве пигментов на основе TiO_2

* Чем меньше размер частицы, тем меньше длина волны, которой соответствует максимальное рассеяние. Так, ультрадисперсный TiO_2 (размер частиц 20–50 нм) применяется в качестве фильтра ультрафиолетового излучения в средствах для защиты кожи и в косметических препаратах. (См. [V. P. S. Yudin, *Chem. Br.*, **29**, 503–505 (1993)].)

Таблица Б. Показатели преломления для некоторых пигментов и других материалов

Вещество	Показатель преломления	Вещество	Показатель преломления	Вещество	Показатель преломления
NaCl	1,54	$BaSO_4$	1,64–1,65	Алмаз	2,42
$CaCO_3$	1,53–1,68	ZnO	2,0	TiO_2 (анатаз)	2,49–2,55
SiO_2	1,54–1,56	ZnS	2,36–2,38	TiO_2 (рутил)	2,61–2,90

Этот процесс наиболее выгоден при применении высокосортных руд, но становится менее экономичным при использовании низкосортного железосодержащего сырья вследствие получения нерегенирируемых хлорсодержащих отходов. Напротив, в сульфатном процессе нельзя использовать нерастворимый в серной кислоте рутил, но можно применять низкосортные руды. Однако капитальные затраты на предприятие для сульфатного процесса выше, а удаление отходов оказалось в экологическом отношении значительно сложнее, так что большинство новых заводов проектируют для хлоридного процесса.

Физические свойства получаемых обоими способами основных пигментов можно еще улучшить путем взмучивания в воде и селективным осаждением на медкодисперсные частицы поверхностного покрытия из SiO_2, Al_2O_3 или самого TiO_2.

21.3.1. Оксиды и сульфиды

Главными оксидами являются диоксиды. Фактически, TiO_2 — наиболее важное соединение элементов этой группы, причем его ценность обусловлена, в первую очередь, применением в качестве белого пигмента (см. дополнение 21.1). Рутил, анатаз и брукит — три природные модификации, в виде которых TiO_2 существует при комнатной температуре. Каждая форма содержит 6-координированный титан; рутил наиболее распространен в природе и производится в больших количествах. Другие формы при нагревании превращаются в рутил. Его структура представляет собой слегка искаженную гексагональную плотнейшую упаковку атомов кислорода, половина октаэдрических пустот в которой заполнена атомами титана. Октаэдрическая координация атомов титана и треугольная координация атомов кислорода показана на рис. 21.2. Такая структура характерна для ионных диоксидов и дифторидов, когда относительные размеры ионов благоприятны для шестерной координации (т.е. отношение радиуса катиона к радиусу аниона составляет от 0,73 до 0,41 [6]). Структуры анатаза и брукита основаны на кубической, а не на гексагональной плотнейшей упаковке атомов кислорода, но атомы титана также занимают половину октаэдрических пустот. При нагревании в атмосфере кислорода TiO_2 плавится при 1892 ± 30 °C, а при нагревании на воздухе он теряет кислород и плавится при 1843 ± 15 °C ($TiO_{1,985}$).

Несмотря на то что рутил нереакционноспособен, он все же с трудом восстанавливается, давая многочисленные нестехиометрические оксидные фазы, наиболее важными из которых являются фазы Магнели Ti_nO_{2n-1} ($4 \le n \le 9$), низшие оксиды Ti_3O_5 и Ti_2O_3, а также нестехиометрическая фаза TiO_x ($0,70 \le x \le 1,30$). Фазы Магнели Ti_nO_{2n-1} построены из слоев со структурой типа рутила, причем ширина их составляет n-октаэдров TiO_6. Эти слои связаны с соседними слоями посредством кристаллографического сдвига, сохраняющего атомы кислорода за счет изменения типа сочленения соседних октаэдров (по ребрам, а не через

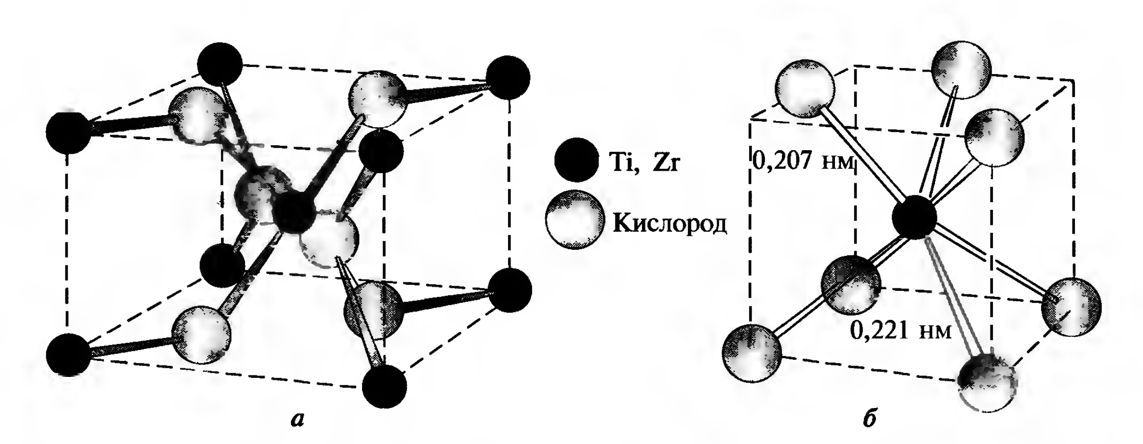


Рис. 21.2. Тетрагональная элементарная ячейка рутила TiO_2 (*а*); координация Zr^{IV} в бадделеите ZrO_2 (*б*); каждый из трех атомов O в верхней плоскости координирован тремя атомами циркония в плоскости, тогда как каждый из четырех нижних атомов O тетраэдрически координирован четырьмя атомами Zr

вершины). Ti_4O_7 обладает металлической проводимостью при комнатной температуре, тогда как остальные члены ряда относятся к полупроводникам.

Что касается низших оксидов, то Ti_3O_5 представляет собой сине-черное вещество, получаемое восстановлением TiO_2 водородом при 900 °С. Этот оксид при 175 °С претерпевает переход полупроводник–металл. Темно-фиолетовый Ti_2O_3 имеет структуру корунда (т. 1, с. 232). Его получают взаимодействием TiO_2 с металлическим Ti при 1600 °С. Будучи инертным, он, как правило, не взаимодействует с большинством реагентов за исключением кислот-окислителей. Этот оксид характеризуется узкой областью составов (x = 1,49–1,51 для TiO_x) и выше ~200 °С он подвергается переходу полупроводник–металл.

Оксид TiO бронзового цвета — легко окисляющееся вещество, которое также можно получить при взаимодействии TiO_2 с металлическим Ti. Структура этого оксида представляет собой дефектную структуру типа каменной соли с большим числом вакансий (дефекты Шоттки) как в Ti-, так и в O-позициях, поэтому TiO характеризуется значительными отклонениями от стехиометрии [7], а его область составов при 1700 °С простирается от $TiO_{0,75}$ до $TiO_{1,25}$. Эта область несколько сужается при более низких температурах, и в равновесных условиях ниже ~900 °С выделяются различные упорядоченные фазы с более узкими областями изменения состава, например $TiO_{0,9}$–$TiO_{1,1}$ и $TiO_{1,25}$ (т.е. Ti_4O_5). В последнем соединении тетрагональную элементарную ячейку можно рассматривать как родственную структуре типа NaCl: в ней 10 Ti- и 10 O-позиций, причем 2 Ti-позиции вакантны (правильным или упорядоченным образом) для образования структуры Ti_4O_5. Была получена высокотемпературная (> 3000° С) модификация TiO, интересная особенность которой состоит в тригонально-призматической координации Ti^{2+} атомами кислорода [7а].

Наконец, кислород растворяется в металлическом титане вплоть до состава $TiO_{0,5}$, причем атомы кислорода занимают октаэдрические позиции в гексагональной плотнейшей упаковке атомов металла. Кристаллографически были охарактеризованы следующие фазы: Ti_6O, Ti_3O и Ti_2O. По-видимому, во всех таких восстановленных оксидных фазах существует заметное связывание металл–металл.

Для циркония и гафния существование стабильных фаз, отличных от MO_2, не подтверждено. При комнатной температуре ZrO_2 (бадделеит) и изоморфный HfO_2 имеют структуру, в которой металл семикоординированный (рис. 21.2,*б*). У ZrO_2 имеется по крайней мере еще две высокотемпературные модификации (тетрагональная выше 1100 °С и кубическая, типа флюорита, выше 2300 °С). Следует отметить, что, скорее всего из-за бóльшего размера атома Zr по сравнению с Ti, ни одна из этих модификаций не имеет 6-координационную структуру рутила. ZrO_2 — инертный оксид с низким коэффициентом термического расширения и очень высокой температурой плавления (2710 ± 25 °С). Поэтому он представляет собой хороший огнеупорный материал, пригодный для изготовления тиглей и внутренней части печей. Однако фазовый переход при 1100° резко ограничивает применение чистого ZrO_2 в качестве огнеупорного материала, поскольку неоднократные термические переходы при указанной температуре вызывают растрескивание и разрушение. Применение твердых растворов CaO или MgO в ZrO_2 позволяет решить проблему, поскольку твердые растворы сохраняют кубическую структуру типа флюорита во всем температурном диапазоне. Недавно ZrO_2 был получен в виде волокна, пригодного для изготовления ткани (подобно Al_2O_3, т. 1, с. 232). Благодаря химической инертности и огнеупорности, а также отсутствию токсичности подобная ткань перспективна для применения в качестве изолятора и для фильтрования коррозионных жидкостей. В 1991 г. производство концентратов ZrO_2 составило около 870 тыс. т, причем главный производитель — Австралия.

Сульфиды по сравнению с оксидами изучены менее подробно, однако ясно, что может быть получен ряд стабильных фаз с отклонением от стехиометрии (с. 36). Наиболее важны дисульфиды, имеющие металлический блеск и представляющие собой полупроводники. Дисульфиды TiS_2 и ZrS_2 имеют структуру типа CdI_2 (с. 533), в которой катионы занимают октаэдрические позиции между чередующимися слоями анионов в гексагональной плотнейшей упаковке.

21.3.2. Смешанные (сложные) оксиды

Хотя диоксиды MO_2 отличаются своей инертностью, особенно после прокаливания, их сплавление или обжиг при высоких температурах (иногда до 2500 °С) со стехиометрическими количествами соответствующих оксидов дает ряд «титанатов», «цирконатов» и «гафнатов». Титанаты бывают двух типов: ортотитанаты $M^{II}{}_2TiO_4$ и метатитанаты

$M^{II}TiO_3$. Эти названия могут вводить в заблуждение, так как подобные соединения почти никогда не содержат дискретные ионы $[TiO_4]^{4-}$ и $[TiO_3]^{2-}$, аналогичные фосфатам или сульфитам. Наоборот, структуры состоят из трехмерных сеток ионов. Они представляют особый интерес и имеют большое значение, так как два метатитаната являются прототипами широко распространенных структур смешанных оксидов металлов.

Когда M^{II} приблизительно такого же размера, как Ti^{IV} (т.е. M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni), то образуется структура *ильменита* $FeTiO_3$. Она представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку атомов кислорода, причем одна треть октаэдрических пустот занята атомами M^{II}, а другая треть — атомами Ti^{IV}. Это по существу структура корунда (Al_2O_3, т. 1, с. 232), за исключением того, что в структуре корунда один тип катионов, занимающих две трети октаэдрических позиций.

Однако если M^{II} значительно больше по размеру, чем Ti^{IV} (например, M = Ca, Sr, Ba), то предпочтительней структура *перовскита* $CaTiO_3$ [8]. Ее можно представить как кубическую плотнейшую упаковку атомов кальция и кислорода с правильным расположением атомов кальция, в которой атомы титана занимают октаэдрические позиции, образованные только атомами кислорода. Таким образом, атомы титана максимально удалены от атомов кальция (рис. 21.3). Ионы Ba^{II} настолько велики по размеру и так расширяют решетку перовскита, что атомы титана становятся слишком маленькими для заполнения октаэдрических пустот, в которых они размещаются. Этим обусловлены сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства (см. гл. 3, т. 1, с. 62). Вот почему $BaTiO_3$ нашел важное применение в производстве компактных конденсаторов (благодаря высокой диэлектрической проницаемости) и как керамический преобразователь в адаптерах микрофонов и граммофонов. Он превосходит по термической устойчивости соль Рочела (тартрат калия-натрия $NaKC_4H_4O_6$), а кварц — по силе эффекта.

Соединения состава $M^{II}{}_2TiO_4$ (M = Mg, Zn, Mn, Fe, Co) имеют структуру *шпинели* ($MgAl_2O_4$, т. 1, с. 236). Шпинель — это третий важнейший структурный тип, характерный для многих смешанных оксидов металлов; в этом случае катионы занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции в кубической плотнейшей упаковке оксидных ионов. $Ba^{II}{}_2TiO_4$, несмотря на ту же стехиометрию, уникален среди титанатов, так как содержит дискретные ионы $[TiO_4]^{4-}$, имеющие геометрию искаженного тетраэдра.

Высокотемпературное восстановление Na_2TiO_3 водородом приводит к образованию нестехиометрических соединений Na_xTiO_3 (x = 0,20–0,25), которые по аналогии с более изученными вольфрамовыми бронзами (с. 349) называют титановыми бронзами. Эти сине-черного цвета с металлическим блеском вещества обладают высокой электропроводностью и химически инертны (на них не действует даже фтороводородная кислота).

«Цирконаты» и «гафнаты» получают обжигом соответствующих смесей оксидов, карбонатов или нитратов. Ни в одном из них не обнаружены дискретные ионы $[MO_4]^{4-}$ или $[MO_3]^{2-}$. Соединения

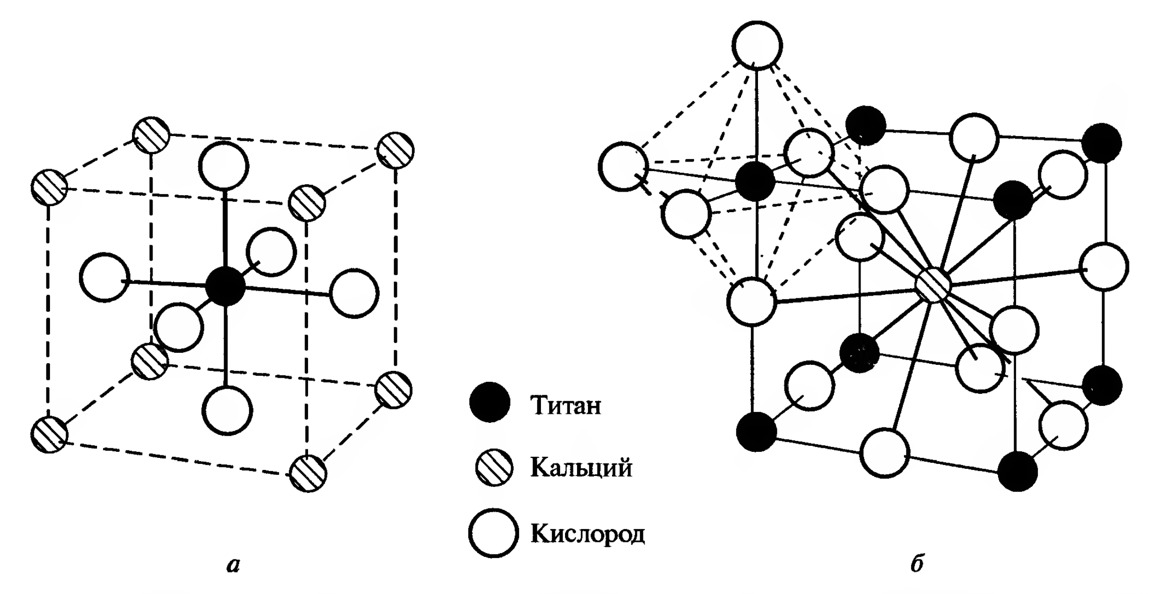


Рис. 21.3. Два способа изображения структуры перовскита $CaTiO_3$, демонстрирующие октаэдрическую координацию атома Ti (*а*) и 12-кратную координацию атома Ca атомами O (*б*). Следует отметить связь изображения (*б*) с кубической структурой ReO_3 (с. 379)

типа $M^{II}ZrO_3$ обычно имеют структуру перовскита, тогда как для $M^{II}_2ZrO_4$ характерна структура шпинели.

21.3.3. Галогениды

Наиболее важными соединениями этого типа являются тетрагалогениды, из которых известны все 12 соединений. Галогениды титана (табл. 21.3) демонстрируют интересное постепенное изменение цвета, причем полоса переноса заряда постепенно сдвигается в область более низких энергий (т.е. поглощение усиливается в видимой области спектра), по мере того как анион становится более легко окисляемым (от F^- до I^-) маленьким, сильно поляризующим катионом титана. Однако более крупные Zr^{IV} и Hf^{IV} не обладают подобным поляризующим действием, и все их тетрагалогениды представляют собой белые твердые вещества. Следует отметить, что фториды нелетучи, а другие тетрагалогениды легко сублимируются в области температур 320–430 °C.

Хотя помимо непосредственного взаимодействия галогенов с металлами существует множество других препаративных методов получения галогенидов, наиболее удобно получать их следующими способами:

тетрафториды — действием безводной HF на соответствующий тетрахлорид;

тетрахлориды и тетрабромиды — путем пропускания галогена над нагретым диоксидом в присутствии восстановителей, например углерода (эта реакция — основополагающая в хлоридном процессе получения TiO_2, с. 298);

тетраиодиды — путем иодирования диоксида с помощью трииодида алюминия в интервале температур 130–140 °C в зависимости от металла ($3MO_2 + 4AlI_3 \longrightarrow 3MI_4 + 2Al_2O_3$).

Не для всех галогенидов определены кристаллические структуры, однако известно, что в пара́х все тетрагалогениды титана и, вероятно, циркония и гафния, имеют мономерное тетраэдрическое строение. В твердом состоянии TiF_4 представляет собой полимер, построенный из октаэдров $\{TiF_6\}$ с общими вершинами [8a], однако другие тетрагалогениды титана сохраняют тетраэдрическое окружение атома металла даже в твердом состоянии. Бо́льшие по размеру атомы циркония демонстрируют более высокие координационные числа. Так, твердый MF_4 содержит 8-координированные атомы металла (координационный полиэдр — квадратная антипризма), в то время как тетрахлориды и тетрабромиды — полимеры с зигзагообразными цепями из октаэдров $[MX_6]^{2-}$ с общими ребрами.

Таблица 21.3. Некоторые физические свойства тетрагалогенидов титана

Соединение	Цвет	Т. пл., °C	Т. кип., °C
TiF_4	Белый	284	–
$TiCl_4$	Бесцветный	−24	136,5
$TiBr_4$	Оранжевый	38	233,5
TiI_4	Темно-коричневый	155	377,5

Все тетрагалогениды, особенно хлориды и бромиды, ведут себя как кислоты Льюиса при растворении в полярных растворителях, образуя молекулярные комплексы (аддукты). Кроме того, с галогенидами они образуют комплексные анионы. Тетрагалогениды представляют собой гигроскопичные вещества, подвергающиеся гидролизу по схеме комплексообразования, причем хлориды и бромиды более чувствительны к влаге по сравнению с фторидами и иодидами. Тетрахлорид титана $TiCl_4$ дымит и полностью гидролизуется во влажном воздухе ($TiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 + 4HCl$); различные промежуточные продукты гидролиза, например оксиды-дихлориды MCl_2O, можно получить действием водного раствора HCl различной концентрации. Тетрахлорид циркония $ZrCl_4$ даже в концентрированной HCl дает $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$. Последнее соединение состоит из тетрамерных катионов $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+}$, в которых четыре атома циркония объединены в цикл посредством четырех пар OH^--мостиков и каждый атом Zr окружен восьмью атомами кислорода, расположенными в вершинах додекаэдра. Фториды менее склонны к гидролизу, поэтому, несмотря на то что в водном растворе HF образуются оксофториды MOF_2, могут быть получены также гидраты состава $TiF_4 \cdot 2H_2O$, $MF_4 \cdot H_2O$ и $MF_4 \cdot 3H_2O$ (M = Zr, Hf). Весьма интересны тригидраты ZrF_4 и HfF_4, которые содержат 8-координированные атомы металла, однако фактически имеют разные структуры. Соединение циркония является димером $[(H_2O)_3F_3Zr(\mu\text{-}F)_2ZrF_3(H_2O)_3]$, в котором атомы Zr имеют додекаэдрическое окружение, тогда как тригидрат фторида гафния состоит из бесконечных цепей октаэдров $[>HfF_2(H_2O)_2 \cdot (\mu\text{-}F)_2]$, причем третья молекула воды удерживается в кристаллической решетке.

Тетрахлорид титана важен не только как промежуточный продукт в одном из процессов получения TiO_2. Он также находит применение при изготовлении катализаторов Циглера–Натта (с. 309)

для полимеризации этилена (этена) и как исходное вещество для производства большинства промышленно важных титаноорганических соединений (последние в большинстве случаев представляют собой алкоксиды титана, а не истинные металлоорганические соединения). Иодиды MI_4 используются в процессе Ван Аркеля–Де Бура для получения чистых металлов (с. 294).

Были получены все тригалогениды, кроме HfF_3 [1]. Обычно их получают высокотемпературным восстановлением тетрагалогенидов соответствующим металлом, однако известно также много других методов, особенно в химии титана. Поскольку тетрагалогениды достаточно устойчивы по отношению к восстановлению, низшие галогениды в чистом состоянии получить трудно; обычно реакции протекают не до конца и, кроме того, необходим избыток металла. Помимо TiF_3, который, как и следовало ожидать для d^1-иона, имеет магнитный момент равный 1,85 μ_B. при комнатной температуре и демонстрирует магнитные взаимодействия ниже ~60 К [9], все соединения имеют низкий магнитный момент, что указывает на наличие существенного связывания М–М. Они представляют собой окрашенные полимерные соединения с мостиками из атомов галогенов, причем одна треть октаэдрических пустот в гексагональной плотнейшей упаковке атомов галогенов занята атомами металла. Для α-$TiCl_3$ и α-$TiBr_3$ характерна структура типа «BiI_3», построенная из слоев сочлененных по ребрам октаэдров, тогда как для остальных — структура «β-$TiCl_3$», состоящая из цепей октаэдров с общими гранями [10]. В большинстве, если не во всех, случаях структуры «β-$TiCl_3$» существуют связи М–М между пáрами атомов металла как результат искажений, приводящих, например для ZrI_3 [11], к чередованию расстояний Zr–Zr (0,3172 и 0,3507 нм). Трифторид титана TiF_3 также отличается тем, что в отсутствие нагревания он устойчив на воздухе, тогда как остальные тригалогениды проявляют восстановительные свойства. Действительно, ZrX_3 и HfX_3 восстанавливают воду, и поэтому для них не существует химии водных растворов. Напротив, водные растворы TiX_3 устойчивы при хранении в инертной атмосфере. Хорошо известны гексагидраты $TiX_3 \cdot 6H_2O$, причем соответствующий хлорид замечателен тем, что он подобно аналогичному соединению хрома(III) проявляет гидратную изомерию, существуя как в виде фиолетового $[Ti(H_2O)_6]^{3+}Cl_3^-$, так и зеленого $[Ti(H_2O)_4Cl_2]^+Cl^- \cdot 2H_2O$ комплексов.

Дигалогениды титана TiX_2 (X = Cl, Br, I) были получены восстановлением $TiCl_4$ металлическим титаном. Они представляют собой черные твердые вещества со структурой CdI_2 (с. 533), а их низкие магнитные моменты указывают на наличие М–М-связывания. Будучи очень сильными восстановителями, они разлагают воду. Были получены также твердые кристаллические вещества черного цвета, состав которых отвечает формуле Ti_7X_{16} (X = Cl, Br). Эти соединения склонны к гидролизу и окислению; можно считать, что они содержат октаэдрически координированные Ti^{IV} и Ti^{II} в соотношении 1 : 6 (т.е. $TiCl_4 \cdot 6TiCl_2$), причем атомы Ti^{II} образуют треугольные структурные единицы со связями Ti–Ti. Введение KCl в хлоридную реакционную смесь дает [12] родственный по структуре KTi_4Cl_{11}, однако по структурному разнообразию восстановленные галогениды титана уступают аналогичным производным циркония.

Строение продуктов высокотемпературного (обычно при 750–850 °С) восстановления ZrX_4 (X = Cl, Br, I) металлическим цирконием в различных пропорциях достаточно сложное. Черного цвета фазы сначала рассматривали как ZrX_2 и считали, что они построены из кластеров Zr_6X_{12}, изоструктурных хорошо известным кластерам $[M_6X_{12}]^{n+}$ (M = Nb, Ta) (с. 327). Впоследствии было показано, что эти фазы содержали примесные атомы, расположенные внутри октаэдров Zr_6 и стабилизирующие их. Таким образом, формулы следует записывать как $Zr_6X_{12}Z$; и если в реакционную смесь вводятся галогениды щелочных металлов, то получается целая серия фаз на основе кластерной единицы $[Zr_6X_{12}Z]$, из которых наиболее изучены к настоящему времени хлориды и иодиды. В качестве Z чаще всего могут быть атомы H, Be, B, C или N (цвет продукта от темно-оранжевого до красного), а также Cr, Mn, Fe или Co (зеленые, синие или пурпурные вещества). Во всех случаях основная структурная единица одна и та же — кластер $Zr_6X_{12}Z$, однако разные способы связывания их между собой приводят к нескольким структурным типам [13]. В большинстве случаев для достижения устойчивости необходимо 14 электронов для образования связей в кластере (т.е. общее число валентных электронов от Zr_6 и Z с учетом общего заряда без 12, необходимых для связывания с 12 X^-), если Z — элемент главной группы, но 18 электронов, если Z — переходный элемент. Предполагается, что присутствие Z *существенно* для стабилизации указанных кластеров, однако $Zr_6Cl_{12}(PMe_2Ph)_6$, по-видимому, состоит только из «пустых» кластеров Zr_6Cl_{12}, причем к каждому атому циркония с внешней стороны присоединена молекула фосфина [14].

---

[1] Существование ZrF_3 также сомнительно; см. с. 150 в [D. Smith, *Inorganic Substances*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1990].

Напротив, ZrCl и ZrBr, также получаемые высокотемпературным восстановлением ZrX_4 металлом, оказались настоящими бинарными галогенидами. Они образованы двойными слоями атомов металла с гексагональной плотнейшей упаковкой; эти слои окружены слоями из галогенид-ионов. В результате в плоскости слоев существует металлическая проводимость. Следует отметить, что эти галогениды термически устойчивее, чем менее восстановленные фазы. Иодид циркония ZrI не получен, возможно, из-за большого размера иодид-иона, и, что менее удивительно, попытки получить восстановленные фториды также были безуспешны.

21.3.4. Соединения с оксоанионами

Вследствие большой величины отношения ионного заряда к радиусу обычные соли Ti^{IV} нельзя получить из водных растворов, в которых образуются только основные, гидролизованные частицы. Даже для Zr^{IV} и Hf^{IV} обычные соли, например $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ и $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, могут быть выделены только из достаточно подкисленных растворов, тогда как основные соли и анионные комплексы получаются легко. Некоторые соединения, содержащие «оксометалл(IV)» (т.е. «титанил», «цирконил»), были выделены, но в них нет дискретных ионов MO^{2+}; они представляют собой полимеры в твердом агрегатном состоянии. Так, $TiOSO_4 \cdot H_2O$ состоит из цепочек –Ti–O–Ti–O–, в которых каждый атом титана имеет приблизительно октаэдрическое окружение из двух мостиковых атомов кислорода, одной молекулы воды и трех атомов кислорода (по одному от каждого из трех сульфат-ионов). Оксид-динитрат циркония $ZrO(NO_3)_2$ также состоит из цепочек с мостиковыми атомами кислорода, хотя более распространены гидроксо-мостики, как в уже упоминавшемся $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Напротив, исследования ионного обмена в водных растворах Ti^{IV}, содержащих $HClO_4$ (2 М), доказывают присутствие мономерных двухзарядных катионов, а не полимеров, хотя не ясно, какая частица преобладает: $[TiO]^{2+}$ или $[Ti(OH)_2]^{2+}$.

Безводные нитраты получают действием N_2O_5 на MCl_4. Нитрат титана $Ti(NO_3)_4$ — белое возгоняющееся и очень реакционноспособное вещество (т. пл. 58 °C); в его структуре бидентатные нитрат-ионы расположены тетраэдрически вокруг атома титана, КЧ которого достигает 8 (рис. 21.4). Методом ИК-спектроскопии была доказана изоструктурность $Zr(NO_3)_4$, но нитрат гафния возгоняется в вакууме при 100 °C в виде аддукта $Hf(NO_3)_4 \cdot N_2O_5$.

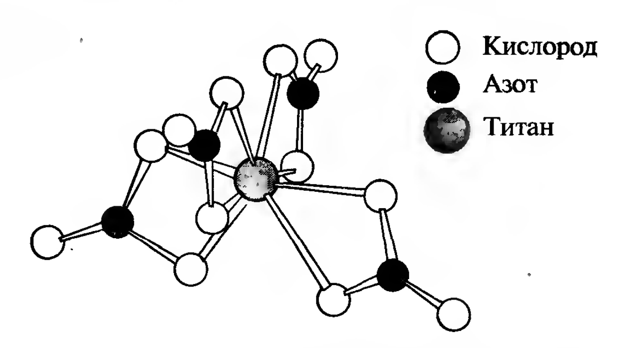


Рис. 21.4. Молекулярная структура $Ti(NO_3)_4$. Вокруг атома Ti восемь атомов O образуют додекаэдр, а четыре атома N — сплющенный тетраэдр

Фосфаты циркония (α-форма — $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, β-форма — $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$) имеют слоистую структуру и обладают катионообменными свойствами благодаря способным к замещению кислотным атомам водорода. Внедрение (интеркаляция) органических молекул вызывает набухание и увеличивает их универсальность в качестве ионообменников.

В степени окисления ниже +4 только Ti^{III} образует сульфат, а также квасцы $MTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (M = Rb, Cs), содержащие октаэдрические ионы гексаакватитана(III).

21.3.5. Комплексные соединения [4, 15]

Степень окисления IV (d^0)

Для этой степени окисления было получено очень много комплексов, прежде всего комплексов титана, которые, как и следовало ожидать для конфигурации d^0, проявляют диамагнитные свойства. Для них очень часто характерен гидролиз, особенно для соединений титана, приводящий к образованию полимерных частиц с мостиками –OH– или –O–. Гидролиз в значительной степени осложняет препаративное получение соединений циркония и гафния, хотя подкисленные и достаточно разбавленные растворы (< 10^{-4} М), вероятно, содержат ионы Zr^{4+}(aq) [16]. Для Ti^{IV} наиболее распространено координационное число 6, хотя возможны КЧ 7 и даже 8. Однако такие высокие координационные числа более характерны для Zr^{IV} и Hf^{IV}, комплексы которых более лабильны (в соответствии с более выраженным электростатическим характером связывания). Более того, поскольку для высоких координационных чисел изменения геометрии вы-

зывают небольшие изменения энергии, наблюдается бóльшее стереохимическое разнообразие.

Среди комплексов Ti^{IV} преобладают нейтральные и анионные аддукты галогенидов, а алкоксиды (также получаемые из $TiCl_4$) имеют промышленное значение (см. ниже).

Тетрафторид титана TiF_4 образует 6-координационные аддукты главным образом с O- и N-донорными лигандами; все комплексы типа TiF_4L, вероятно, представляют собой полимеры с мостиковыми атомами фтора. Подобные соединения особенно характерны для $TiCl_4$ и $TiBr_4$, более мягких акцепторов по сравнению с фторидом. С такими лигандами, как простые эфиры, кетоны, $OPCl_3$, амины, имины, нитрилы, тиолы и тиоэфиры, они образуют аддукты типа $[ML_2X_4]$ и $[M(L–L)X_4]$, цвет которых обычно меняется от желтого до красного. Существуют также циркониевые и гафниевые аналоги, но они недостаточно хорошо изучены из-за своей нерастворимости и трудности получения образцов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Лиганды с донорными атомами P и As также легко образуют комплексы, особенно хелаты, с хлоридами всех трех металлов. Они представляют интерес, поскольку демонстрируют необычно высокие для титана координационные числа. Так, *о*-фениленбис(диметилдиарсин) (diars) и его фосфорный аналог образуют не только 6-координационное соединение $[M(L–L)X_4]$, но также и 8-координационное соединение $[M(L–L)_2X_4]$. Комплекс $[Ti(diars)_2Cl_4]$ (рис. 21.5) был фактически одним из

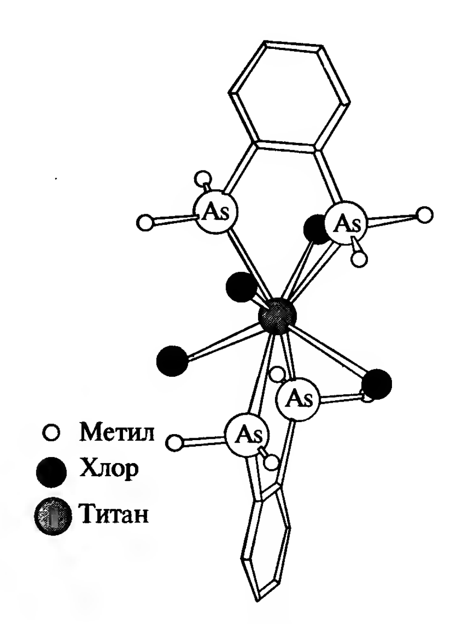


Рис. 21.5. Молекулярная структура $[Ti(diars)_2Cl_4]$. Додекаэдрическая координация возникает за счет взаимопроникновения двух слегка искаженных тетраэдров из атомов хлора и мышьяка

первых примеров 8-координационных комплексов переходных элементов первого ряда. Тридентатный арсин $MeC(CH_2AsMe_2)_3$ образует с $TiCl_4$ мономерный и, вероятнее всего, 7-координационный аддукт состава 1 : 1. Аддукты $[TiLCl_4]$, как правило, представляют собой 6-координационные димеры с двумя мостиковыми атомами хлора.

Октаэдрические анионные комплексы $[MX_6]^{2-}$ при переходе от стабильных фторидов к более тяжелым галогенидам проявляют заметное усиление склонности к гидролизу, что вызывает определенные препаративные трудности; в результате гексаиодо комплексы вообще не были получены. Фтороцирконаты и фторогафнаты довольно разнообразны, комплексы типа $[MF_7]^{3-}$, $[M_2F_{14}]^{6-}$ и $[MF_8]^{4-}$ чаще всего получают сплавлением соответствующих фторидов. В Na_3ZrF_7 анион имеет строение 7-координационной пентагональной бипирамиды; в $Li_6[BeF_4][ZrF_8]$ цирконийсодержащий анион 8-координационный (искаженный додекаэдр); в $Cu_6[ZrF_8] \cdot 12H_2O$ анион 8-координационный (квадратная антипризма), а в $Cu_3[Zr_2F_{14}] \cdot 18H_2O$ объединение двух квадратных антипризм по ребру сохраняет КЧ 8. Стехиометрия, однако, не определяет тип структуры. Это очень хорошо иллюстрируют комплексы состава $[MF_6]^{2-}$, которые в зависимости от противоиона могут содержать 6-, 7- или 8-координированные Zr^{IV} или Hf^{IV}. В Rb_2MF_6 атом металла на самом деле координирован октаэдрически, но в $(NH_4)_2MF_6$ и K_2MF_6 происходит полимеризация, приводящая к 7- и 8-координационным частицам соответственно.

Алкоксиды всех трех металлов хорошо изучены. Особый интерес представляют соединения титана. Сольволиз $TiCl_4$ спиртом дает диалкоксид:

$$TiCl_4 + 2ROH \longrightarrow TiCl_2(OR)_2 + 2HCl$$

Если добавлять сухой аммиак для удаления HCl, то получаются тетраалкоксиды:

$$TiCl_4 + 4ROH + 4NH_3 \longrightarrow Ti(OR)_4 + 2NH_4Cl$$

Эти алкоксиды представляют собой жидкости или летучие твердые вещества. Если нет стерических затруднений, то октаэдрическая координация титана достигается за счет полимеризации (рис. 21.6). Низшие алкоксиды особенно чувствительны к влаге и гидролизуются до диоксида. Нанося слой подобных «органических титанатов» (как их часто называют) и подвергнув его атмосферному воздействию, можно получить тонкие, прозрачные, прочно прилегающие покрытия из TiO_2 на разнообразных материалах. Их также можно использовать для придания тканям водоотталкивающих свойств и

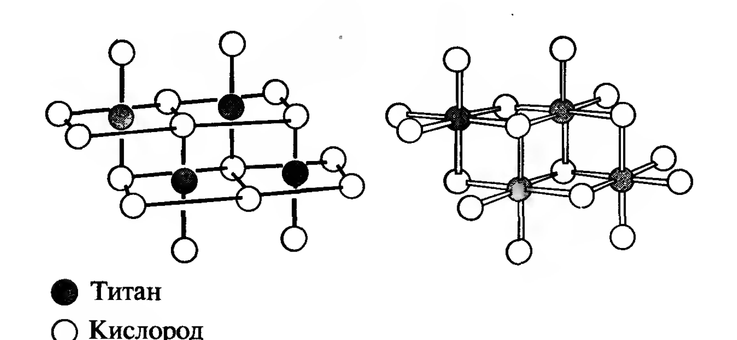


Рис. 21.6. Два способа изображения тетрамерной структуры $[Ti(OEt)_4]_4$

для производства термостойких красок. Кроме того, их применяют для нанесения на стекла и эмали. После обжига образуется покрытие TiO_2, защищающее от царапин и имеющее приятный внешний вид. Однако их наиболее важным промышленным применением является производство «тиксотропных» красок, которые не «капают» и не «стекают». Для этого $Ti(OR)_4$ хелатируют лигандами типа β-дикетонатов с образованием растворимых в воде и более устойчивых к гидролизу продуктов $[Ti(L–L)_2(OR)_2]$. Эти соединения при концентрациях ≤ 1% образуют гели с применяемыми для загущения латексных красок простыми эфирами целлюлозы, находящимися в коллоидном состоянии; тем самым достигается желаемый результат. Тартратные комплексы титана (по-видимому, димеры, например $[Ti_2(C_2O_4)_2(OR)_4]$) служат эффективными катализаторами асимметрического эпоксидирования аллиловых спиртов [17].

Один из наиболее чувствительных методов определения содержания титана (или, наоборот, содержания H_2O_2) заключается в измерении интенсивности оранжевого окрашивания, возникающего при добавлении H_2O_2 к подкисленным растворам титана(IV). Цвет обусловлен [18] образованием пероксокомплекса $[Ti(H_2O)_x(O_2)(OH)]^+$, хотя кристаллические твердые соединения типа $M^I_3[Ti(O_2)F_5]$ или $M^I_2[Ti(O_2)(SO_4)_2]$ выделяют из щелочных растворов. Очевидно, что пероксо-лиганд бидентатен, причем два атома кислорода находятся на равных расстояниях от атома металла (см. также т. 1, с. 573).

Не удивительно, что более крупные атомы циркония и гафния в бóльшей степени, чем титан, предпочитают О-донорные лиганды и демонстрируют более высокие координационные числа. Это находит отражение в большом разнообразии β-дикетонатов, карбоксилатов и сульфато-комплексов, которые они образуют. Бис(β-дикетонаты), например $[MCl_2(acac)_2]$, получены для всех трех металлов взаимодействием MCl_4 и β-дикетона в инертном растворителе типа бензола. Они имеют октаэдрическое строение с атомами хлора в *цис*-положении. Кроме того, Zr и Hf образуют мономерные 7-координационные комплексы $[MCl(acac)_3]$ с геометрией искаженной пентагональной бипирамиды. В водном растворе при наличии щелочи для удаления лабильного протона Zr и Hf образуют также тетракис-комплексы:

$$MOCl_2 \xrightarrow[+Na_2CO_3]{4acacH} [M(acac)_4]$$

Эти комплексы также мономерны; атом металла окружен атомами кислорода, расположенными в вершинах квадратной антипризмы (КЧ 8).

Хорошо известны монокарбоксилаты типа $[Zr(carbox)_4]$, $[Zr(H_2O)_x(carbox)_3O]$, $[Zr(H_2O)_x \cdot (carbox)O(OH)]$ и соответствующие дикарбоксилаты. Интересно, что в тетракис(оксалатах) $Na_4[M(C_2O_4)_4] \cdot 3H_2O$ додекаэдрическая координационная геометрия, в отличие от квадратной антипризмы, характерной для $[M(acac)_4]$. Причина, по-видимому, в том, что оксалат-ион (по сравнению с лигандом acac) образует меньший угол на центральном атоме, что предпочтительно для додекаэдра (с. 258). Можно также отметить, что хотя для указанных полиэдров возможна и оптическая, и геометрическая изомерия, внутримолекулярные перегруппировки лигандов происходят слишком быстро, чтобы можно было выделить ряд изомеров для рассмотренных выше комплексов (фактически для любого соединения Zr и Hf).

Внутримолекулярная перегруппировка очевидно происходит и в борогидриде $[Zr(BH_4)_4]$ (т. 1, с. 165). Рентгеноструктурный анализ монокристалла при –160 °С (температуре, при которой тепловые колебания существенно уменьшены, что позволяет определить положения атомов водорода) показал, что комплекс обладает симметрией T_d (рис. 21.7) и имеет тройные водородные мостики, т.е. присутствуют два типа атомов водорода. Однако исследования ПМР указывают только на один тип протонов, что говорит о быстрой внутримолекулярной перегруппировке. Хотя структура соединения гафния не была определена, близость свойств позволяет предположить, что оно имеет то же строение. Оба соединения довольно неустойчивы, имеют практически одинаковые температуры плавления (~29 °С) и являются самыми летучими соединениями циркония и гафния из известных к настоящему времени. Тип связывания до конца не определен. Летучесть указывает на ковалентность, однако не ясно, сколько электронов предоставляют борогидридные группы атому металла.

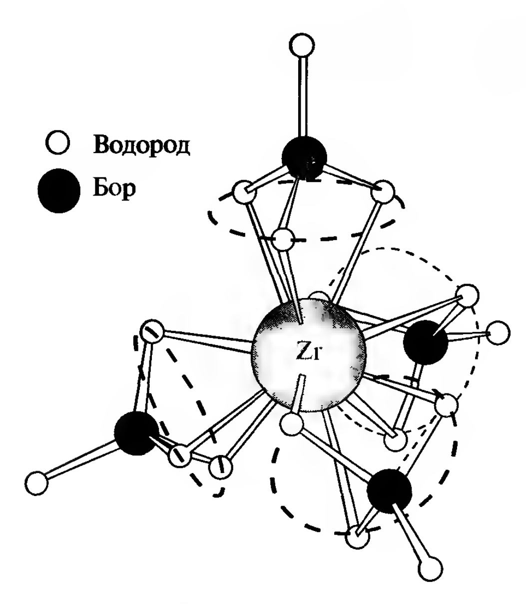


Рис. 21.7. Молекулярная структура $[Zr(BH_4)_4]$, демонстрирующая четыре тригапто-BH_4-группы

Степень окисления III (d^1)

Координационная химия соединений с этой степенью окисления фактически ограничивается химией титана. Перевод циркония и гафния из степени окисления(IV) в степень окисления(III) достаточно сложен, и его нельзя проводить в водных растворах, поскольку вода сама восстанавливается действием Zr^{III} и Hf^{III}. Было получено всего лишь несколько аддуктов тригалогенидов этих двух элементов с N- и P-донорными лигандами. При действии жидкого аммиака на $ZrBr_3$ образуется гексааммин, устойчивый при комнатной температуре, но легко теряющий NH_3. Соответствующий хлорид удерживает только 2,5 молекулы NH_3 при комнатной температуре [19]. Пиридин, 2,2′-бипиридил и 1,10-фенантролин также координируются, однако структурные данные немногочисленны. Фосфины изучены намного лучше; восстановление MCl_4 с помощью Na/Hg в присутствии лиганда дает неустойчивые на воздухе соединения, структуры которых представляют собой два сочлененных по ребру октаэдра [20]:

$$[(PR_3)_2Cl_2M(\mu\text{-}Cl)_2MCl_2(PR_3)_2]$$

$$M = Zr,\ Hf;\ PR_3 = PMe_2Ph)$$

Были получены также аналогичные иодиды с $PR_3 = PMe_3$ [21], причем диамагнетизм этих соединений указывает на наличие связей M–M, хотя и достаточно длинных (~0,310 нм для хлоридов и ~0,340 нм для иодидов).

Титан(III) также склонен к окислению на воздухе. Большинство комплексов титана(III) октаэдрические, их получают при взаимодействии $TiCl_3$ с избытком лиганда, например $[TiL_6]X_3$, $[TiL_4X_2]X$, $[TiL_3X_3]$ и $M^I_3[TiX_6]$ (L — нейтральный монодентатный лиганд, X — однозарядный анион) (табл. 21.4); аналогичным путем получают комплексы с полидентатными лигандами.

К первому из перечисленных типов комплексов относятся гексааква-ионы, существующие в подкисленных водных растворах и в твердом состоянии в квасцах $CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. На практике очень немногие другие нейтральные лиганды (кроме воды) образуют комплексы $[TiL_6]^{3+}$. Среди этих немногих — карбамид (мочевина), и $[Ti(OCN_2H_4)_6]I_3$, в котором молекулы карбамида координируют титан через атомы кислорода, представляет собой одно из наиболее устойчивых к окислению соединений титана(III).

Гидратная изомерия для $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ и один из его изомеров $[Ti(H_2O)_4Cl_2]^+Cl^-$ уже упоминались

Таблица 21.4. Спектральные и магнитные характеристики некоторых комплексов титана(III)

Комплекс	Цвет	${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$, $см^{-1}$	μ (комн. темпер.), μ_B
$[Cs(H_2O)_6][Ti(H_2O)_6][SO_4]_2$	Пурпурно-красный	19 900, 18 000	1,79
$[Ti(C(NH_2)_2O)_6]I_3$	Синий	17 550, 16 000	1,77
$[Ti(NCMe)_3Cl_3]$	Синий	17 100, 14 700	1,68
$[Ti(NC_5H_5)_3Cl_3]$	Зеленый	16 600, асимм. [а)]	1,63
$[Ti(thf)_3Cl_3]$	Сине-зеленый	14 700, 13 500	1,70
$[Ti(C_4H_8O_2)_3Cl_3]$	Сине-зеленый	15 150, 13 400	1,69
$[NH_4]_3[TiF_6]$	Пурпурный	19 000, 15 100	1,78
$[C_5H_5NH]_3[TiCl_6]$	Оранжевый	12 750, 10 800	1,78
$[C_5H_5NH]_3[TiBr_6]$	Оранжевый	11 400, 9650	1,81
$[NBu^n_4]_3[Ti(NCS)_6]$	Темно-фиолетовый	18 400, асимм. [а)]	1,81

[а)] «Огибающая» полосы является асимметричной с недостаточным разрешением для идентификации положения более слабого компонента.

(с. 303). Аналогичные комплексы образуют различные спирты. Незаряженные комплексы $[TiL_3X_3]$ были изучены для множества лигандов, таких как тетрагидрофуран (C_4H_8O), диоксан ($C_4H_8O_2$), ацетонитрил, пиридин и пиколин, тогда как анионные комплексы $[TiX_6]^{3-}$ (X = F, Cl, Br, NCS) были получены электролитическим восстановлением расплавов или путем синтеза в неводных средах. Интересный биядерный комплекс $(NMe_4)[Ti(H_2O)_4F_2] \cdot [TiF_6] \cdot H_2O$ получается при взаимодействии $TiCl_3$ с NMe_4F в диметилформамиде. Он состоит из катионов *транс*-$[Ti^{III}(H_2O)_4F_2]^+$ и анионов $[Ti^{IV}F_6]^{2-}$ [22].

Интерпретация электронного спектра Ti^{III} в водном растворе оказалась вехой в развитии теории кристаллического поля, причем наблюдаемая широкая полоса была отнесена к переходу $^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$ (возбуждение электрона с t_{2g}- на e_g-орбиталь). Однако полоса поглощения, наблюдаемая на практике для этого и других октаэдрических комплексов Ti^{III}, никогда не бывает симметричной, какую следует ожидать для единственного перехода. Это асимметричный пик с (как правило) явным плечом в низкоэнергетической области [4]. Огибающая суммарного поглощения, очевидно, состоит из двух налагающихся полос, положения которых указаны в табл. 21.4. Считают, что они возникают вследствие эффекта Яна–Теллера (с. 354), проявляющемуся для возбужденного терма. Величину Δ_o обычно идентифицируют не со средней энергией, а с энергией более интенсивной (из двух) полос. На основании данных табл. 21.4, величина Δ_o изменяется в зависимости от лиганда в следующем порядке:

$$Br^- < Cl^- < \text{карбамид} < NCS^- < F^- < H_2O$$

Эта последовательность соответствует спектрохимическим рядам, установленным для других металлов.

Основному состоянию t^1_{2g} в идеальном октаэдрическом поле должен соответствовать магнитный момент 1,86 μ_B при комнатной температуре (уменьшается до 0 при 0 K). Хотя наблюдаемые магнитные моменты для соединений Ti^{III} действительно уменьшаются с температурой, эффекты искажения (которые расщепляют основной терм $^2T_{2g}$) и частичная ковалентность связи металл–лиганд (которая делокализует единственный электрон от атома металла) приводят к более низким значениям при комнатной температуре (см. табл. 21.4) и меньшей зависимости от температуры, чем можно было ожидать [23].

Среди немногочисленных неоктаэдрических комплексов Ti^{III} соединения $[Ti(NMe_3)_2Br_3]$ и $[Ti\{N(SiMe_3)_2\}_3]$. Первый комплекс 5-координационный (геометрия тригональной бипирамиды), тогда как второй — один из ряда комплексов трехвалентных металлов с плоской 3-координационной структурой. По-видимому, силиламидные лиганды просто слишком велики, чтобы Ti^{III} смог разместить их более трех. В таком случае стремление атома металла к более высоким координационным числам просто не имеет значения.

Низшие степени окисления

Химия элементов 4-й группы в степенях окисления ниже +3, кроме уже упомянутых TiO и низших галогенидов, изучена недостаточно. С такими лигандами, как диметилформамид и ацетонитрил, с трудом можно получить соединения типа $[TiL_2Cl_2]$. Однако их магнитные свойства свидетельствуют о том, что они полимерны с заметным связыванием металл–металл. Однако электронные спектры Ti^{II} в расплавах $TiCl_2/AlCl_3$, а также Ti^{II}, внедренного в кристаллы NaCl (получают по реакции $CdCl_2$ и титана в расплаве NaCl с последующей сублимацией металлического кадмия), такие, как и следовало ожидать для d^2-иона в октаэдрическом поле.

Универсальность цианидных и бипиридильных лигандов была использована для стабилизации низких степеней окисления. Применяя калий в жидком аммиаке, $K_3Ti^{III}(CN)_6$ можно восстановить до $K_2Ti^{II}(CN)_4$, а $TiBr_3 + KCN$ — до $K_4Ti^0(CN)_4$. Аналогично, используя $ZrBr_3$ и M^ICN (M^I = K, Rb) в жидком аммиаке, получают посредством аммонолиза нульвалентный цирконий:

$$4ZrBr_3 + 5M^ICN + 6NH_3 \longrightarrow M^I_5Zr(CN)_5 + 3ZrBr_3(NH_2) + 3NH_4Br$$

Восстановление MCl_4 (M = Ti, Zr) литием в тетрагидрофуране в присутствии бипиридила дает ряд окрашенных в темный цвет очень неустойчивых на воздухе соединений $[M(bipy)_3]$, $Li[M(bipy)_3]$ и $Li_2[M(bipy)_3]$ с переменным количеством кристаллизационного растворителя. Степени окисления M в этих соединениях составляют 0, –1 и –2. Однако делокализация заряда на π^*-орбиталях лигандов облегчает восстановление лигандов, так что определение степеней окисления металла в этих условиях чисто формальное. Более «реалистична» нулевая степень окисления Zr и Hf в их соединениях типа $[M(\eta\text{-}PhMe)_2(PMe_3)]$. Пары металла получали с помощью «печи с электронной пушкой» и конденсировали с избытком толуола и триметил-

фосфина при –196 °С. При нагревании получался темно-зеленый раствор, из которого были выделены чистые твердые вещества.

21.3.6. Металлоорганические соединения [24, 25]

До 1950-х гг. это была неисследованная область химии. Затем произошли два события: был открыт ферроцен (с. 276, 435) и К. Циглер [26] осуществил каталитическую полимеризацию этилена, применив титаноорганическое производное. Первое событие инициировало систематические исследования циклопентадиенильных соединений и, таким образом, привело к получению наиболее устойчивых металлоорганических соединений этой группы, тогда как второе событие обеспечило существенный экономический стимул для исследований в этой области (см. дополнение 21.2).

Металлы 4-й группы, в отличие от элементов 14-й группы (Ge, Sn и Pb), образуют относительно немного алкил- и арилпроизводных. Известные же соединения подобного типа очень неустойчивы по отношению к воздуху и воде. Термическая устойчивость обеспечивается лигандами, у которых отсутствуют β-атомы водорода (с. 266), а также объемными лигандами. Так, MEt_4 неизвестны; MMe_4 можно получить по реакции LiMe и MCl_4 в эфире при низких температурах, но желтое титановое и красное циркониевое соединения разлагаются до соответствующих металлов при температурах выше –20 и –15 °С соответственно; соединения $M(CH_2SiMe_3)_4$ устойчивы при комнатной

Дополнение 21.2. Катализаторы Циглера–Натты [27]

Первоначально процесс получения полиэтилена на заводах концерна «Импириэл кемикл индастриз» (ICI) проводили при высоких температурах и давлениях, но К. Циглер обнаружил, что в присутствии смеси $TiCl_4$ и $AlEt_3$ в углеводородном растворителе процесс идет при комнатной температуре и атмосферном давлении. Позднее Дж. Натта показал, что соответствующим подбором катализатора можно получить стереорегулярные полимеры для почти любого алкена (олефина) CH_2=CHR. Как правило, эти катализаторы получают из алкилов Li, Be или Al и галогенида одного из металлов из 4–6-й групп в степени окисления ниже максимальной. За работы в этой области Циглер и Натта были удостоены Нобелевской премия по химии за 1963 г. Вследствие громадного промышленного значения большая часть обширной литературы по этой теме — патенты. Однако много работ посвящено также выяснению механизма каталитического действия. Вначале взаимодействие $TiCl_4$ и $AlEt_3$ приводит к образованию нерастворимого $TiCl_3$ (или может быть использован предварительно полученный $TiCl_3$). Наиболее вероятная последовательность превращений на поверхности катализатора показана на рис. А:

а — один из атомов хлора, координированных к атому титана, замещается на этильную группу из $AlEt_3$;

б — затем происходит присоединение молекулы этилена (этена), поскольку атом титана на поверхности твердого вещества имеет вакантную координационную позицию;

в — далее происходит миграция этильной группы к этилену в соответствии с хорошо известным процессом «*цис*-внедрения».

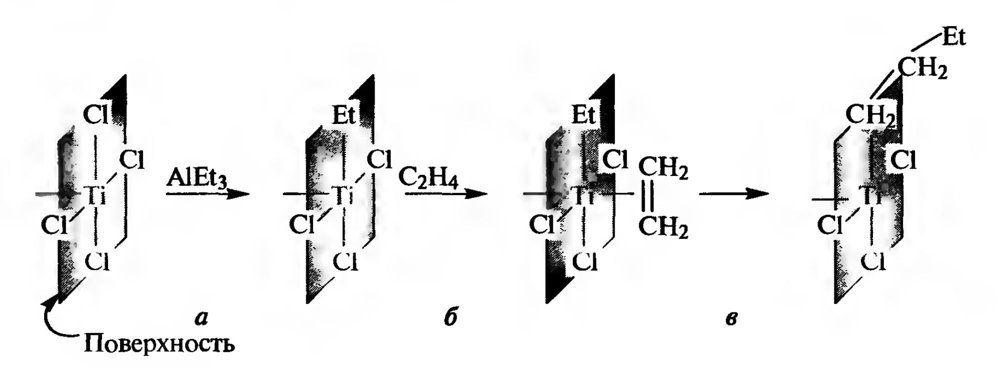


Рис. А. Возможный механизм каталитического действия катализатора Циглера–Натты

В результате такого внедрения вакантное положение остается и может быть занято еще одной молекулой этилена, и стадии *а* и *б* повторяются бесконечное число раз.

Эффективность катализатора, по-видимому, заключается в том, что, например для пропилена (CH_2=CH–CH_3), стерические затруднения, свойственные координационному положению на поверхности, обеспечивают стереорегулярность полимера. Такой стереорегулярный полимер прочнее и имеет более высокую температуру плавления по сравнению с нерегулярным (так называемым «атактическим» полимером). Более того, атомы титана образуют связи достаточно прочные для удержания олефина и алкила в соответствующих положениях для протекания реакции, но не настолько прочные, чтобы препятствовать существенной для нее миграции. Альтернативный механизм катализа был рассмотрен ранее; см. т. 1, с. 248.

температуре для всех трех металлов. Еще один гомолигандный алкил представляет интерес из-за своей необычной структуры. Рентгеноструктурный анализ показал, что анион в соединении $[Li(tmed)]_2[ZrMe_6]$ (tmed — N,N,N′,N′- тетраметилэтилендиамин) является первым комплексом типа ML_6, геометрия которого отвечает тригональной призме, причем, по данным спектроскопии ЯМР, такая структура сохраняется и в растворе [28].

Вследствие недостаточного обратного связывания (или вообще его отсутствия) (с. 263) $Ti(CO)_6$ — единственный известный в настоящее время нейтральный бинарный карбонил. Он был получен путем конденсации паров металлического титана с CO в матрице инертного газа при 10–15 K и идентифицирован спектроскопически. Напротив, если MCl_4 (M = Ti, Zr) восстанавливают нафталидом калия в диметоксиэтане в присутствии краун-эфира (чтобы связать в комплекс K^+) в атмосфере CO, получаются соли $[M(CO)_6]^{2-}$ [29]. Последние не только содержат металлы в исключительно низкой формальной степени окисления –2, но и термически устойчивы вплоть до 200 и 130 °С соответственно. Однако большинство карбонильных соединений этих металлов стабилизируются π-связанными лигандами, как правило, циклопентадиенилом [30], например $[M(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ (рис. 21.8).

Действительно, именно циклопентадиенилы составляют основную часть металлоорганических соединений этой группы. Они известны для степеней окисления металлов IV, III и II, хотя степени окисления III и II для Zr и Hf представлены достаточно скупо. Комплексы $M(C_5H_5)_4$ получают из MCl_4 и NaC_5H_5; строение зелено-черного соединения титана показано на рис. 21.9,*а*, его состав отвечает формуле $[Ti(\eta^1\text{-}C_5H_5)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ (с. 278). Удиви-

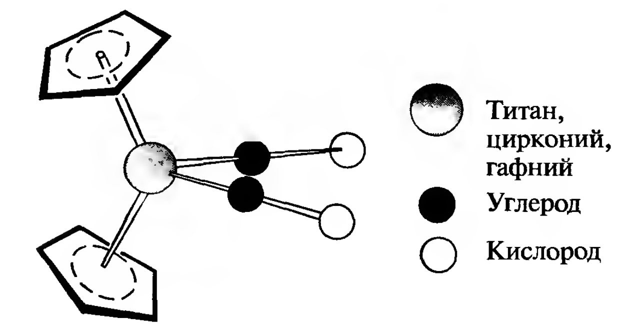


Рис. 21.8. Молекулярная структура $[M(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$. Для M = Ti циклы C_5H_5 находятся в заслоненной конформации, как показано на рисунке, для M = Hf — в заторможенной. Такое же строение обнаружено и для других молекул $[ML_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$, но конформация двух циклов C_5H_5 меняется незакономерно

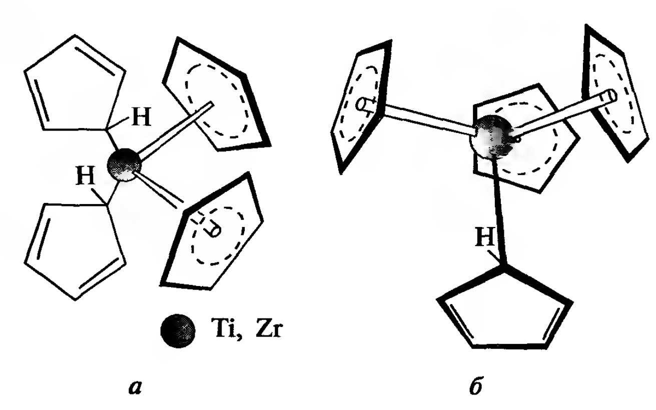


Рис. 21.9. Молекулярные структуры $Ti(C_5H_5)_4$ (*а*) и $Zr(C_5H_5)_4$ (*б*)

тельно, но при комнатной температуре спектры ЯМР ^1H позволяют различить только один тип протонов: очевидно, что стереохимическая нежесткость делает все 20 протонов неразличимыми. Гафниевый аналог окрашен в желтый цвет и изоструктурен соединению титана, тогда как желто-оранжевое соединение циркония содержит один моногапто- и три пентагапто-цикла: $[Zr(\eta^1\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3]$ (рис. 21.9,*б*). Такая формула достаточно неожиданна, поскольку получается формально 20-электронная конфигурация. Эти два соединения дают первый достоверный пример структурного различия металлоорганических соединений Zr и Hf.

Лучше всего изучены бисциклопентадиенильные производные типа $[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2X_2]$, причем галогениды получают действием NaC_5H_5 на MCl_4. Комплекс $[Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Cl_2]$ устойчив на воздухе, демонстрирует интересную химию водных растворов и служит исходным веществом для получения большинства бисциклопентадиенильных соединений титана. Возможно замещение X^- на SCN^-, N_3^-, $-NR_2$, $-OR$ или $-SR$. Во всех случаях структуры соединений представляют собой искаженные тетраэдры с двумя пентагапто-циклами (см. рис. 21.8). Было получено также интересное соединение $[(C_5H_5)_2Ti(CH_2)_4]$. Из множества других реакций дигалогенидов можно отметить замещение циклов с образованием $[Ti(C_5H_5)X_3]$ и восстановление до $[Ti(C_5H_5)_2X]$ и $[Ti(C_5H_5)_2]$. Последнее соединение интересно как потенциальный аналог ферроцена. Было предложено несколько препаративных методов его получения. Обычно продукт представляет собой темно-зеленый пирофорный диамагнитный димер, хотя в некоторых случаях в качестве интермедиата получается и мономерный изомер. Структура димера была определена методом рентгеноструктурного анализа [30a] (рис. 21.10,*а*), который подтвердил результаты спектроскопии ЯМР ^{13}C,

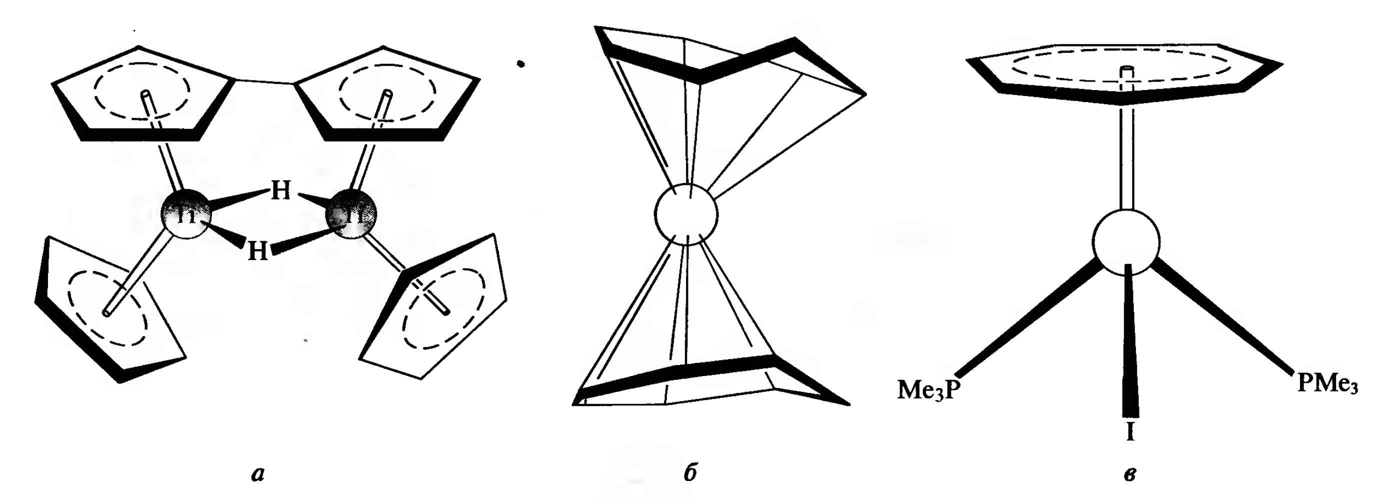


Рис. 21.10. «Димерный» $Ti(C_5H_5)_2$ в действительности (μ-(η^5,η^5-фульвален))ди-(μ-гидридо)бис(η^5-циклопентадиенилтитан) (*а*), $Zr(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2$ (*б*); $Zr(\eta^7\text{-}C_7H_7)(PMe_3)_2I$ (*в*)

полученные ранее. Попытки получить циркониевый аналог привели к большому набору продуктов как биядерных, так и полимерных, но, как и для титана, подлинный моноядерный металлоцен получен не был. Было установлено, что ряд циклопентадиенильных и родственных соединений титана и циркония поглощают молекулярный азот, который в некоторых случаях можно регенерировать в восстановленном виде (т.е. в виде аммиака или гидразина) в процессе гидролиза. Недавно [31] было опубликовано сообщение о первом примере связывания диазота с помощью, не содержащей циклопентадиенил системы на основе титана. Этот факт представляет очевидный интерес как потенциальный способ фиксации азота, однако соединение, которое можно было бы регенерировать, т.е. которое действовало бы как катализатор, до сих пор остается неуловимым.

Хотя химия циркония в низших степенях окисления все еще относительно мало изучена она тем не менее развивается. Ниже приведены примеры, указывающие на возможность дальнейших исследований: синее парамагнитное соединение циркония(III) [32] $[L_2Zr(\mu\text{-}Cl)_2ZrL_2]$ $\{L = C_5H_3(SiMe_3)_2\text{-}1,3\}$, а также «сэндвичевые» и «полусэндвичевые» производные циклогептатриена — красный $[Zr^0(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2]$ [33] и синий $[Zr^{II}(PMe_3)_2(\eta^7\text{-}C_7H_7)I]$[34] (рис. 21.10,*б* и *в*).

Значительное внимание уделяется изучению противоопухолевой активности соединений титана, к которым относятся бисциклопентадиенильные комплексы, а также бис(β-дикетонат)-производные. Некоторые подобные соединения проходят клинические испытания [35]; есть надежда, что они найдут более широкое применение, чем цисплатин (с. 486, 488).

Литература

1 R.T. Allsop, *Educ. Chem.*, **10**, 222–223 (1973).

2 R.J.H. Clark, Chap. 32, pp. 355–417; D.C. Bradley, P. Thornton, Chap. 33, pp. 419–490, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973.

3 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn. Interscience. New-York. Vol. 24, 1997, pp. 186–349 (Ti); Vol. 25, 1998, pp. 853–896 (Zr); Vol. 12, 1994, pp. 861–881 (Hf).

4 C.H. McAuliffe, D.S. Barratt, Chap. 31, pp. 323–361; R.J. Fay, Chap. 32, pp. 363–451, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1987.

5 R.S. Darby, J. Leighton, in *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, pp. 354–374, Special Publication No. 31, (1977), The Chemical Society, London. *Metals and Minerals Ann. Rev.*, 75–76 (1992).

6 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т. Пер. с англ. – М.: Мир, т. 1, 1987; с. 295–301.

7 D. J.M. Bevan, Chap. 49, pp. 453–540 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973.

7a S. Möhr, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1175–1178 (1994).

8 A. Reller, T. Williams, *Chem. Br.*, **25**, 1227–1230 (1989).

8a H. Bialowons, M. Müller, B.G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 1227–1231 (1995).

9 R. Hoppe, St. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **568**, 126–135 (1989).

10 U. Müller, *Inorganic Structural Chemistry*, 2nd edn., Wiley, New York, 1992, p. 167, 196.

11 A. Lachgar, D.S. Dudis, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **29**, 2242–2246 (1990).

12 J. Zhang, R.Y. Qi, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **30**, 4794–4798 (1991).

13 R.P. Ziebarth, J.D. Corbett, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 256–262 (1989).

14 F.A. Cotton, P.A. Kibala, W.J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 298–300 (1988).

15 N. Serpone, M.A. Jamieson, E. Pelizzeti, *Coord. Chem. Revs.*, **90**, 243–315 (1988); R. Fay, *ibid.*, **80**, 131–156 (1987).

16 D.H. Devia, A.G. Sykes, *Inorg. Chem.*, **20**, 910–913 (1981).

17 R.A. Johnson, K.B. Sharpless, Chap. 3.2, pp. 389–436 in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford, 1991.

18 E.M. Nour, S. Morsy, *Inorg. Chim. Acta,* **117**, 45–48 (1986).
19 E.L. Boyle, E.S. Dodsworth, D. Nicholls, T.A. Ryan, *Inorg. Chim. Acta,* **100**, 281–284 (1985).
20 F.A. Cotton, P.A. Kibala, W.A. Wojtczak, *Inorg. Chim. Acta,* **177**, 1–3 (1990).
21 F.A. Cotton, M. Shang, W.A. Wojtczak, *Inorg. Chem.,* **30**, 3670–3675 (1991).
22 L. Kiriazis, R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **593**, 90–98 (1991).
23 Подробнее см. сс. 58–61 в: R.L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
24 M. Bottrill, P.D. Gavens, J.W. Kelland, J. McMeeking, Chap. 22, pp. 271–547; D.J. Cardin, M.F. Lappert, C.L. Raston, P.I. Riley, Chap. 23, pp. 549–646, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982.
25 D.J. Cardin, M.F. Lappert, C.L. Raston, *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*, Ellis Horwood, Chichester, 1986, 451 pp. D. Cozak, M. Melnik. *Coord. Chem. Rev.,* **74**, 53–99 (1986).
26 K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breiland, H. Martin, *Angew. Chem.*, **67**, 541–547 (1955).
27 См. сс. 475–547 в [24].
28 P.M. Morse, G.S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4114–4116 (1989).
29 K.M. Chi, S.R. Frerichs, S.B. Philson, J.E. Ellis, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1190–1191 (1988); *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 303–304 (1988).
30 D.J. Sikora, D.W. Macomber, M.D. Rausch, *Adv. Organometallic Chem.*, **25**, 318–380 (1986).
30a S.I. Troyanov, H. Antropiusova, K. Macg, *J. Organometallic Chem.*, **427**, 49–55 (1992).
31 N. Beydoun, R. Duchateau, S. Gambarotta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 244–246 (1992).
32 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.A. Lawless, H. Olivier, E.J. Ryan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 474–476 (1992).
33 M. L.H. Green, N.M. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 850–852 (1989).
34 Там же, с. 908–909.
35 B.K. Keppler, C. Friesen, H.G. Moritz, H. Vongerichten, E. Vogel, *Struct. and Bonding,* **78**, 97–127 (1991).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

22 Ванадий, ниобий, тантал

22.1. Введение

Открытие всех трех элементов относится к началу XIX в., причем первоначально было много неопределенности и путаницы из-за очень большого сходства в химических свойствах более тяжелой пары элементов (об элементе 105, дубнии, см. с. 598).

В 1801 г. А. дель Рио заявил о своем открытии ранее неизвестного элемента 23 в образце свинцовой руды из Мексики. Он назвал этот элемент эритронием за красный цвет полученной при подкислении соли. К сожалению, он отказался от своего открытия, когда спустя четыре года француз Колет-Дезотиль ошибочно предположил, что минерал представлял собой осно́вный хромат свинца. В 1830 г. элемент был повторно «открыт» Н.Г. Сефстрёмом в железной руде из Швеции. За богатство и разнообразие окрасок соединений этого элемента Сефстрём назвал его ванадием в честь Ванадис — скандинавской богини красоты. Спустя год Ф. Вёлер установил тождественность ванадия и эритрония. Сам металл в относительно чистом виде был выделен (путем восстановления его хлорида водородом) в 1867 г. Г. Роско, много сделавшим на начальном этапе изучения этого элемента.

В том же году, когда дель Рио открыл эритроний, Ч. Хатчет исследовал минерал, который был прислан в Англию из Массачусетса и с 1753 г. находился в Британском музее. Из этого минерала он выделил оксид нового элемента, который он назвал колумбием, а минерал — колумбитом в честь страны, где он был найден. Между тем в Швеции А. Экеберг изучал некоторые минералы из Финляндии. В 1802 г. он заявил, что идентифицировал новый элемент и назвал его танталом из-за трудностей, с которыми он столкнулся при растворении минерала в кислотах [1]. Впоследствии считали, что эти два элемента на самом деле тождественны. Эта точка зрения сохранялась по крайней мере до 1844 г., когда Г. Розе исследовал образец колумбита и показал, что в его состав входят два различных элемента. Один был тантал Экеберга, другой элемент Розе назвал ниобием (Ниоба — дочь Тантала). Несмотря на хронологический приоритет колумбия, ИЮПАК в 1950 г. принял название ниобий, хотя первое название еще иногда употребляется в США. Неочищенный металлический ниобий был впервые выделен К. Бломстрандом в 1866 г. путем восстановления его хлорида водородом. Только в 1907 г., когда В. фон Болтон восстановил фторометаллаты натрием, были получены первые чистые образцы металлических ниобия и тантала.

22.2. Элементы

22.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Распространенность этих элементов уменьшается приблизительно на порядок при переходе от ванадия к ниобию и затем от ниобия к танталу. Согласно оценкам, кларк ванадия составляет около

[1] Классическая аллюзия относится к Танталу, мифическому фригийскому царю, сыну Зевса и нимфы, осужденному за то, что он открыл людям секреты богов. Одно из его наказаний заключалось в том, что он стоял в Тартаре по горло в воде, которая всегда отступала, когда он наклонялся чтобы утолить жажду. Как писал Экеберг (1802 г.): «Этот металл я назвал танталом ... отчасти из-за того, что он не способен при погружении в кислоту поглотить ее и насытиться».

$1,36 \cdot 10^{-2}\%$ в горных породах земной коры, и он занимает 19-е место по распространенности (между Zr, $1,62 \cdot 10^{-2}\%$ и Cl, $1,26 \cdot 10^{-2}\%$). Ванадий — пятый по распространенности среди переходных металлов (после Fe, Ti, Mn и Zr). Ванадий — рассеянный элемент, и хотя изучено более 60 его минералов, существует лишь немного значительных месторождений, а получают его в основном как побочный продукт при производстве других металлов. Главным промышленным источником ванадия служат титаножелезистые магнетиты из Южной Африки, бывшего СССР и Китая. Один из важных минералов ванадия — его полисульфид VS_4, патронит, однако, будучи металлом класса *а*, ванадий, как правило, образует соединения с кислородом. Например, ванадинит близок по составу к ванадатухлориду свинца $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(VO_4)_2$, а карнотит — к ванадату уранила-калия $K(UO_2)(VO_4) \cdot 1,5H_2O$. Ванадий также обнаружен в некоторых сырых нефтях, особенно из Венесуэлы и Канады, и может быть регенерирован из мазута и из пыли в отходящих газах после сжигания.

Кларки ниобия и тантала составляют $2 \cdot 10^{-3}\%$ и $1,7 \cdot 10^{-4}\%$ соответственно (что сравнимо с N ($1,9 \cdot 10^{-3}\%$,), Ga ($1,9 \cdot 10^{-3}\%$,) и Li ($1,8 \cdot 10^{-3}\%$,), с одной стороны, и с As ($1,8 \cdot 10^{-4}\%$,) и Ge ($1,5 \cdot 10^{-4}\%$,), с другой). Конечно, из-за химического подобия ниобий и тантал обычно встречаются в природе вместе. Их самый распространенный минерал $(Fe,Mn)M_2O_6$ (M = Nb, Ta) называют колумбитом или танталитом в зависимости от того, какой металл преобладает. До 1950-х гг. этот минерал был основным источником обоих металлов, кроме того значительное количество их получали в качестве побочного продукта при производстве олова в Юго-Восточной Азии и Нигерии. Открытие в Бразилии огромного месторождения пирохлора $NaCaNb_2O_6F$ с высоким содержанием ниобия (2,5% Nb_2O_5) полностью изменило ситуацию. Ниобий получают теперь главным образом из Бразилии, тантал — из Австралии, Канады и Юго-Восточной Азии, но его производство в значительной степени зависит от потребностей в олове.

22.2.2. Получение и применение металлов

Поскольку ванадий обычно получают вместе с другими металлами, его доступность и экономика его производства [1] тесно связаны с особенностями одновременно получаемых других продуктов.

Обычный процесс извлечения включает в себя обжиг раздробленной руды или ванадиевых отходов с NaCl или Na_2CO_3 при 850 °C. При этом получается ванадат натрия $NaVO_3$, который выщелачивают водой. После подкисления серной кислотой до pH 2–3 осаждается «красный кек» — поливанадат, который при плавлении при 700 °C дает технический пентаоксид ванадия черного цвета. Для получения металла необходимо восстановление, но, поскольку около 80% производимого ванадия используется как присадка к сталям, восстановление, как правило, проводят в электрической печи в присутствии железа или железной руды для получения феррованадия, который далее можно использовать без дополнительной очистки. Раньше в качестве восстановителя использовался углерод, однако при этом трудно было избежать образования труднообрабатываемого карбида, поэтому его заменили на алюминий или (чаще) ферросилиций (т. 1, с. 311). В последнем случае добавляют также известь для удаления диоксида кремния в виде силиката кальция как шлака. Чистый ванадий может быть получен восстановлением VCl_5 водородом или магнием, восстановлением V_2O_5 кальцием либо электролизом частично очищенного ванадия в расплаве хлорида или бромида щелочного металла.

Преимущество ванадия как присадки к сталям заключается в том, что он образует V_4C_3 с имеющимся углеродом и диспергирует его, давая мелкозернистую сталь, обладающую повышенной износостойкостью и прочностью при высоких температурах. Такие стали применяют для производства пружин и высокоскоростных инструментов. В 1995 г. мировое потребление металлического ванадия, сплавов и концентратов превысило 33 тыс. т.

Производство ниобия и тантала осуществляется в меньшем масштабе, а применяемые при этом процессы сложны и разнообразны. Чтобы перевести эти металлы в раствор для последующего разделения, можно использовать щелочное плавление или кислотное вскрытие руды. В течение столетия применяли способ, открытый в 1866 г. Ж. Мариньяком, который основывается на том, что тантал в разбавленной HF образует умеренно растворимый K_2TaF_7, тогда как ниобий — растворимый $K_3NbOF_5 \cdot 2H_2O$. В настоящее время обычно применяют экстракционную технологию. Например, тантал можно экстрагировать метилизобутилкетоном из разбавленных водных растворов HF, при подкислении можно экстрагировать ниобий из водной фазы в свежую порцию органической фазы. Металлы, после перевода в пентаоксиды, получают восстановлением натрием либо углеродом или электролизом расплава фтори-

дов. В 1995 г. мировое производство ниобия составило ~18 тыс. т, а тантала — ~1000 т.

Ниобий применяется в производстве нержавеющей стали, предназначенной для работы при высоких температурах, а проволока из Nb/Zr используется в сверхпроводящих магнитах. Высокая коррозионная стойкость тантала при нормальных температурах (из-за наличия очень прочной оксидной пленки) обусловливает его применение для конструирования химического оборудования, особенно в виде вкладышей внутри более дешевых металлов. Полная инертность тантала по отношению к жидкостям человеческого организма делает его идеальным для хирургического применения при восстановлении костного материала и наложении внутренних швов. Тантал широко применяется в электронной промышленности в производстве конденсаторов, где оксидная пленка выполняет функцию изолятора, а также в качестве нити накаливания или ее опоры. Какое-то время его широко применяли вместо углерода в качестве нити в лампах накаливания, но приблизительно в 1911 г. он был вытеснен вольфрамом.

22.2.3. Атомные и физические свойства элементов и простых веществ

Некоторые важные свойства элементов 5-й группы приведены в табл. 22.1. Эти элементы с нечетными атомными номерами и потому имеют мало природных изотопов: у Nb только 1, а у V и Ta — по 2, хотя вторые изотопы существуют только в очень небольших количествах (^{50}V 0,250%, ^{180}Ta 0,012%). Вследствие этого (т. 1, с. 25) их атомные массы были определены с большой точностью. В то же время из-за трудностей удаления всех примесей опубликованные значения физических свойств этих элементов часто требуют уточнения.

Простые вещества представляют собой блестящие серебристые металлы с типичной объемноцентрированной кубической структурой. В чистом виде они сравнительно мягкие и ковкие, но наличие примесей, как правило, делает их твердыми и хрупкими. При сравнении с элементами 4-й группы очевидны ожидаемые закономерности. Элементы 5-й группы немного менее электроположительны, а их атомы меньше по размеру, чем у их предшественников, причем атомы более тяжелых Nb и Ta фактически одинаковы по размеру из-за лантанидного сжатия. Дополнительный *d*-электрон вносит вклад в упрочнение связи металл-металл, что приводит к росту температур плавления и кипения, а также энтальпии атомизации. Действительно, эти величины достигают максимальных значений в данной и следующей группах. В первом переходном ряду у элементов после ванадия часть $(n-1)d$-электронов входит в устойчивую электронную оболочку и, следовательно, не участвует в связывании. Вследствие этого температура плавления ванадия наивысшая в ряду, и он представляет собой последний элемент, соединения которого в степени окисления, равной номеру группы (т.е.

Таблица 22.1. Некоторые свойства элементов 5-й группы и их простых веществ

Свойство		V	Nb	Ta
Атомный номер		23	41	73
Число природных изотопов		2	1	2
Атомная масса		50,9415(1)	92,90638(2)	180,9479(1)
Электронная конфигурация		$[Ar]3d^34s^2$	$[Kr]4d^35s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^36s^2$
Электроотрицательность		1,6	1,6	1,5
Металлический радиус (КЧ 12), нм		0,134	0,146	0,146
Ионный радиус (КЧ 6), нм	V	0,054	0,064	0,064
	IV	0,058	0,068	0,068
	III	0,064	0,072	0,072
	II	0,079	—	—
Т. пл., °С		1915	2468	2980
Т. кип., °С		3350	4758	5534
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$		17,5	26,8	24,7
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$		459,7	680,2	758,2
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$		510 (±29)	724	782 (±6)
Плотность (20 °С), г · см$^{-3}$		6,11	8,57	16,65
Удельное электрическое сопротивление (20 °С), мкОм · см		~25	~12,5	(12,4)

включая все $(n-1)d$- и ns-электроны), не являются сильными окислителями. Во втором и третьем рядах вхождение $(n-1)d$-электронов в устойчивую электронную оболочку несколько замедляется, так что наивысшие температуры плавления в 6-й группе у молибдена и вольфрама.

22.2.4. Химические свойства

Элементы 5-й группы во многом похожи на своих предшественников из 4-й группы. При высоких температурах они реагируют с большинством неметаллов, часто давая нестехиометрические соединения и соединения внедрения. Свойственная им устойчивость к коррозии в значительной степени обусловлена образованием поверхностной оксидной пленки, особенно прочной у тантала. Без нагревания тантал заметно реагирует только с олеумом, фтороводородной кислотой и особенно со смесью фтороводородной и азотной кислот. Воздействуют на него также расплавы щелочей. Кроме того, ванадий и ниобий взаимодействуют с другими горячими концентрированными минеральными кислотами, но устойчивы к расплавам щелочей.

При сравнении химии этих трех элементов опять проявляется большое сходство второго и третьего члена в группе, хотя именно в этой группе можно

Таблица 22.2. Степени окисления и стереохимия соединений ванадия, ниобия и тантала

Степень окисления	КЧ	Стереохимия	V	Nb/Ta
−3 (d^8)	5	–	$[V(CO)_5]^{3-}$	$[M(CO)_5]^{3-}$
−1 (d^6)	6	Октаэдр	$[V(CO)_6]^-$	$[M(CO)_6]^-$
0 (d^5)	6	Октаэдр	$[V(CO)_6]$	–
1 (d^4)	6	Октаэдр	$[V(bipy)_3]^+$	–
	7	Одношапочный октаэдр	–	$[TaH(CO)_2(diphos)_2]$
2 (d^3)	4	Плоский квадрат	–	NbO
	6	Октаэдр	$[V(CN)_6]^{4-}$	TaO(?)
		Тригональная призма	VS	NbS
3 (d^2)	3	Плоский треугольник	$[V\{N(SiMe_3)_2\}_3]$	–
	4	Тетраэдр	$[VCl_4]^-$	–
	5	Тригональная бипирамида	$[V(NMe_3)_2Cl_3]$	–
	6	Октаэдр	$[V(C_2O_4)_3]^{3-}$	$[Nb_2Cl_9]^{3-}$
		Тригональная призма	–	$LiNbO_2$
	7	Сложная	–	$[Ta(CO)Cl_3(PMe_2Ph)_3]\cdot EtOH$
	8	Додекаэдр	–	$[Nb(CN)_8]^{5-}$
4 (d^1)	4	Тетраэдр	VCl_4	$[Nb(NEt_2)_4]$ (не Ta)
	5	Тригональная бипирамида	$[VOCl_2(NMe_3)_2]$	–
		Квадратная пирамида	$[VO(acac)_2]$	–
	6	Октаэдр	$[VCl_4(bipy)]$	$[MCl_6]^{2-}$
	7	Пентагональная бипирамида	–	$[NbF_7]^{3-}$
	8	Додекаэдр	$[VCl_4(diars)_2]$	$[NbCl_4(diars)_2]$ (не Ta)
		Квадратная антипризма	$[V(S_2CMe)_4]$ [а]	$[Nb(\beta$-дикетонат$)_4]$
5 (d^0)	4	Тетраэдр	$VOCl_3$	$ScNbO_4$
	5	Тригональная бипирамида	VCl_5(г)	MF_5(г)
		Квадратная пирамида	$[VOF_4]^-$	$[M(NMe_2)_5]$
	6	Октаэдр	$[VF_6]^-$	$[MF_6]^-$
		Тригональная призма	–	$[M(S_2C_6H_4)_3]^-$
	7	Пентагональная бипирамида	$[VO(S_2CNEt_2)_3]$	$[TaS(S_2CNEt_2)_3]$
		Одношапочная тригональная призма	–	$[MF_7]^{2-}$
	8	Додекаэдр	$[V(O_2)_4]^{3-}$	$[M(O_2)_4]^{3-}$ $[Ta(S_2CNMe_2)_4]^+$
		Квадратная антипризма	–	$[MF_8]^{3-}$

[а] Первоначально считали, что строение тетракис(дитиоацетато)ванадия(IV) додекаэдрическое. Повторное исследование показало, что в элементарной ячейке фактически имеется два независимых атома метала. Координация одного из них додекаэдрическая, а другого — квадратно-антипризматическая [C.W. Haigh, *Polyhedron*, **14**, 2871–2878 (1995)].

выявить небольшие различия, которые будут кратко рассмотрены. Устойчивость соединений элементов в низких степенях окисления уменьшается сверху вниз по группе. В результате для ванадия при нормальных условиях наиболее характерна степень окисления +4 (хотя каждый элемент проявляет формальные степени окисления от –3 до +5) и даже для степеней окисления +2 и +3 (соединения — сильные восстановители) хорошо изучена химия водных растворов соответствующих катионов. Напротив, химия ниобия и тантала ограничивается в основном степенью окисления +5. Из галогенов только такой сильный окислитель, как фтор, дает пентагалогенид (пентафторид) ванадия, к другим соединениям ванадия(V) относятся его оксогалогениды и пентаоксид. Пентаоксид ванадия дает начало сложной химии водных растворов полимерных ванадатов (изополиванадатов), которая предвосхищает еще более обширную область полимолибдатов и поливольфраматов. Для ниобия и тантала это менее характерно.

Степень окисления +4 для ниобия и тантала лучше всего представлена их галогенидами, а для ванадия наиболее интересен ванадил-ион VO^{2+}, который сохраняется в очень многих реакциях, а также входит в состав многих комплексов. Действительно, это, вероятно, самый устойчивый из известных двухатомных ионов. Ионы M^{IV} имеют лишь немного меньшие радиусы, чем соответствующие ионы элементов 4-й группы; для них были обнаружены координационные числа, достигающие 8. В степени окисления +5 только атомы Nb и Ta достаточно велики для достижения такого координационного числа с какими-либо лигандами, отличными от бидентатных, которые образуют очень маленький угол на центральном атоме, например пероксо-группой. Таблица 22.2 иллюстрирует разнообразие степеней окисления и стереохимию соединений V, Nb и Ta.

В отличие от ванадия ниобий и тантал в степенях окисления +2 и +3 образуют не катионы, а ряд «кластерных» соединений на основе октаэдрических единиц M_6X_{12}. Распространенность подобных соединений во многом обусловлена прочностью связи металл–металл у элементов этой части периодической системы (что отражается в высоких значениях энтальпии атомизации). Похожие кластеры обнаружены также для молибдена и вольфрама.

Соединения с σ-связями M–C часто неустойчивы и в целом немногочисленны (с. 333). Ванадий, в отличие от титана, образует нейтральный (парамагнитный) не очень устойчивый гексакарбонил. Все три элемента дают ряд η^5-циклопентадиенильных производных.

22.3. Соединения ванадия, ниобия и тантала [2, 3]

Бинарные гидриды (т. 1, с. 71), бориды (т. 1, с. 147), карбиды (т. 1, с. 282) и нитриды (т. 1, с. 392) этих металлов уже рассмотрены ранее. Следует отметить, что, как и аналогичные соединения элементов 4-й группы, они представляют собой твердые, тугоплавкие и нестехиометрические вещества с высокой проводимостью. Интригующее криосоединение $[V(N_2)_6]$ было выделено при 20–25 K путем совместной конденсации атомов ванадия и молекул N_2. Это соединение поглощает в инфракрасной области спектра при 2100 $см^{-1}$, а его электронные спектры (*d–d*-переходы и переходы с переносом заряда) очень похожи на аналогичные спектры изоэлектронного 17-электронного $[V(CO)_6]$.

22.3.1. Оксиды

В табл. 22.3 представлены основные оксиды, которые образуют элементы этой группы. Помимо указанных четырех оксидов ванадия идентифицирован ряд других фаз промежуточного состава, причем именно низшие оксиды демонстрируют широкие области гомогенности. Чистый оранжево-желтый (благодаря поглощению с переносом заряда) V_2O_5 образуется как конечный продукт при нагревании металла в избытке кислорода, однако, как правило, он загрязнен низшими оксидами. Более совершенный метод получения заключается в нагревании «метаванадата»:

$$2NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

Если рассматривать соотношения радиусов, ванадий(V) получается слишком велик для тетраэдрической координации кислородом, но слишком мал для октаэдрической координации. Поэтому неудивительно, что, хотя структура V_2O_5 сложная, она состоит в основном из искаженных тригональных бипирамид VO_5 с общими ребрами, которые образуют зигзагообразные двойные цепи. Была получена еще одна метастабильная форма, отличающаяся от обычной формы относительным расположением соседних параллельных цепей [4].

Таблица 22.3. Оксиды металлов 5-й группы

Степень окисления	+5	+4	+3	+2
V	V_2O_5	VO_2	V_2O_3	VO
Nb	Nb_2O_5	NbO_2	–	NbO
Ta	Ta_2O_5	TaO_2	–	(TaO)

V_2O_5 гомогенен только в очень узкой области составов, но обратимо теряет кислород при нагревании; по-видимому, из-за этого он и служит универсальным катализатором (например, при окислении многочисленных органических соединений воздухом или пероксидом водорода, восстановлении олефинов (алкенов) и ароматических углеводородов водородом). Однако наиболее важен каталитический процесс окисления SO_2 до SO_3 в контактном способе получения серной кислоты (с. 60). Именно здесь V_2O_5 заменил металлическую платину, гораздо более дорогую и легко отравляемую примесями, например мышьяком. V_2O_5 — амфотерный оксид. Он слегка растворим в воде, давая светло-желтый кислый раствор. При растворении в кислотах дает соли светло-желтого катиона диоксованадия(V) $[VO_2]^+$, а в щелочах образует бесцветные растворы, содержащие при высоких значениях pH ортованадат-ион VO_4^{3-}. При промежуточных значениях pH протекает целый ряд реакций гидролиза–полимеризации с образованием изополиванадатов, которые рассматриваются в следующем разделе. Этот оксид служит мягким окислителем и в водном растворе восстанавливается, например, галогеноводородными кислотами до ванадия(IV). Мягкое восстановление в твердом состоянии с помощью CO, SO_2 или сплавление с щавелевой кислотой дает темно-синий VO_2.

При комнатной температуре VO_2 имеет структуру рутила (с. 299), искаженную из-за присутствия пар связанных атомов ванадия. Однако выше 70 °C он принимает структуру неискаженного рутила, поскольку в каждой паре атомы разъединяются, разрывая локализованные связи V–V и высвобождая связывающие электроны, что приводит к резкому увеличению электропроводности и магнитной восприимчивости. Этот оксид также амфотерен. При растворении в кислотах-неокислителях он образует синий катион оксованадия(IV) (ион ванадила) $[VO]^{2+}$, а в щелочах — ванадат(IV) (гипованадат-ион) $[V_4O_9]^{2-}$, цвет которого изменяется в диапазоне от желтого до коричневого, а при высоких значениях pH — $[VO_4]^{4-}$. При промежуточных значениях pH образуются полианионы, как и в случае ванадия(V). В области составов от V_2O_5 до VO_2 существует ряд фаз V_nO_{2n+1}, некоторые из них были охарактеризованы (V_3O_7, V_4O_9 и V_6O_{13}).

Дальнейшее восстановление с помощью H_2, C или CO дает ряд дискретных фаз V_nO_{2n-1} (фазы Магнели с кристаллографическим сдвигом) на основе структуры рутила с периодическими дефектами (с. 299), пока в конце концов не получается черный тугоплавкий полуторный оксид V_2O_3. Примерами фаз Магнели могут служить V_4O_7, V_5O_9, V_6O_{11}, V_7O_{13}, и V_8O_{15}. Общей формуле V_nO_{2n-1} отвечают также оксиды VO, V_2O_3 и V_3O_5, но в данном случае это просто формальное соотношение, и структуры этих оксидов не связаны кристаллографическим сдвигом со структурами фаз Магнели.

V_2O_3 обладает структурой корунда (т. 1, с. 232). Этот оксид известен переходом металл–полупроводник при охлаждении ниже 170 K. В химическом отношении он представляет собой оснóвный оксид: при растворении в водных растворах кислот дает голубые или зеленые растворы ванадия(III), проявляющего сильные восстановительные свойства. Структура корунда сохраняется при дальнейшем восстановлении вплоть до состава $VO_{1,35}$, а затем образуется серый монооксид VO, который обладает металлической проводимостью и имеет дефектную структуру каменной соли. Этот оксид также характеризуется заметной нестехиометричностью, состав его выражается формулой $VO_{0,8-1,3}$. Таким образом, в области составов от $VO_{\sim 1}$ до V_2O_5 было идентифицировано по крайней мере 13 различных оксидных фаз.

Ниобий и тантал также образуют различные оксидные фазы, но они не настолько разнообразны или хорошо охарактеризованы, как для ванадия. Пентаоксиды ниобия и тантала значительно устойчивее и с трудом поддаются восстановлению. Поскольку они подвергаются воздействию концентрированной HF и растворяются в расплавленных щелочах, их можно считать амфотерными, хотя для них более характерна инертность. Структуры оксидов чрезвычайно сложные; в частности, Nb_2O_5 проявляет значительный полиморфизм. Интересно отметить, что отнюдь не все полиморфные модификации Nb_2O_5 и Ta_2O_5 являются аналогами.

Восстановление Nb_2O_5 водородом при высокой температуре дает синевато-черный диоксид NbO_2 с искаженной структурой рутила. Как и в VO_2, искажение обусловлено пáрами связанных атомов металла, но искажения осуществляются в различных направлениях. Между Nb_2O_5 и NbO_2 существует гомологический ряд структурно связанных фаз общей формулы $Nb_{3n+1}O_{8n-2}$, $n = 5, 6, 7, 8$ (т.е. Nb_8O_{19}, $Nb_{19}O_{46}$, $Nb_{11}O_{27}$ и $Nb_{25}O_{62}$). Кроме того, имеются сведения об оксидах $Nb_{12}O_{29}$ и $Nb_{47}O_{116}$: численные соотношения с Nb_2O_5 очевидны, поскольку $Nb_{12}O_{29}$ представляет собой ($12Nb_2O_5$–2O), а $2Nb_{47}O_{116}$ (или $Nb_{94}O_{232}$) — это ($47Nb_2O_5$–3O). При дальнейшем восстановлении образуется серый монооксид NbO, который имеет кубическую структуру и металлическую проводимость, но, в отличие от аналогичного соединения ванадия, область составов более узкая и отвечает формуле $NbO_{0,982-1,008}$. Структура этого оксида — уникальная разновидность структуры ка-

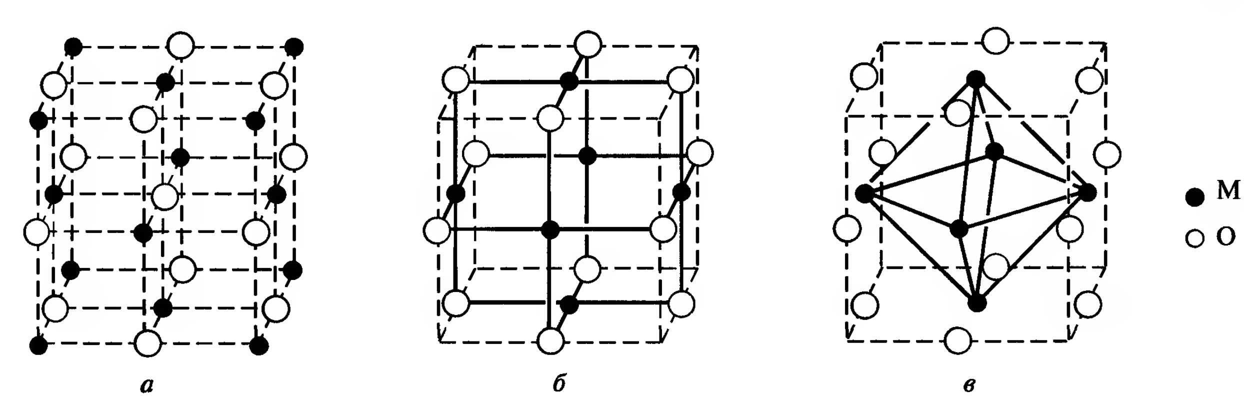


Рис. 22.1. Структура NaCl (MgO) — все позиции заняты M и O (*а*). Структура NbO с планарной координацией Nb (и O) и вакансиями в вершинах куба (Nb) и в его центре (O) (*б*). Структура NbO, но выделен октаэдрический кластер Nb_6 (имеющий общие вершины с соседними элементарными ячейками) (*в*)

менной соли NaCl (т. 1, с. 230), в которой вакансии Nb располагаются в 8 вершинах элементарной ячейки, а вакансия O находится в ее центре (рис. 22.1). Следовательно, структуру оксида можно описать как вакансионно-дефектную структуру NaCl $Nb_{0,75}\boxplus_{0,25}O_{0,75}\boxminus_{0,25}$, но так как вакансии упорядоченны, ее лучше рассматривать как новый структурный тип, в котором атомы Nb и O образуют по 4 копланарные связи. Главная особенность состоит в образовании трехмерного каркаса из октаэдрических кластеров Nb_6 (длина связи Nb–Nb 0,298 нм, ср. с Nb–Nb 0,285 нм в металлическом ниобии), что объясняет металлическую проводимость соединения. Структура напоминает структурный мотив низших галогенидов Nb и Ta (с. 327), а сохранение кластеров Nb_6 вместо ионной структуры NaCl аналогично может быть обусловлено высокими теплотами сублимации ниобия и соседних по периодической системе металлов. (Более полное обсуждение природы связи см. в [5].)

Более тяжелый тантал заметно менее (в сравнении с ниобием) склонен образовывать оксиды в более низких степенях окисления. Фаза TaO_2 со структурой рутила известна, но не изучена. Имеются сведения об обладающей узкой областью гомогенности кубической фазе TaO (структурный тип каменной соли), которая не была достаточно полно охарактеризована. У Ta_2O_5 имеются две надежно определенные полиморфные модификации, обратимо переходящие друг в друга при 1355 °C, однако структура этих фаз слишком сложна, чтобы рассматривать ее в данной книге.

22.3.2. Полиметаллаты [6–8б]

Выше уже было сказано об амфотерной природе V_2O_5. Действительно, если постепенно подкислять бесцветный раствор, полученный при растворении этого оксида в водном растворе сильной щелочи (например, NaOH), то цвет раствора сначала становится более глубоким, изменяясь от оранжевого до красного при переходе через точку нейтральности. Цвет раствора продолжает темнеть при дальнейшем подкислении, и при pH ~2 выделяется коричневый осадок гидратированного V_2O_5, который снова растворяется при более низких значениях pH с образованием бледно-желтого раствора. На основании спектрофотометрических исследований установлено, что в бесцветном исходном растворе преобладают ионы VO_4^{3-}, а в конечном светло-желтом растворе — ионы VO_2^+ углового строения. В оранжево-красных растворах происходят сложные процессы гидролиза и полимеризации, подобные аналогичным процессам в химии Mo и W и в меньшей степени Nb, Ta и Cr. Получаемые полимерные частицы известны как изополиметаллаты или изополианионы. Изучение равновесий их образования, а также определение стехиометрии и структуры было сложным и запутанным делом, причем многое даже и сейчас нельзя считать твердо установленным. Причины тому следующие.

1. Равновесия часто устанавливаются медленно (в некоторых случаях в течение месяцев), и вполне вероятно, что многие опубликованные данные относятся к неравновесным условиям.
2. В ранних работах часто твердые вещества кристаллизовали из растворов и их состав, как оказалось совершенно необоснованно, использовали для определения стехиометрии частиц в растворе.
3. Когда проведена серия экспериментов, то обычно смотрят, какая комбинация вероятных ионных частиц наилучшим образом объясняет наблюдаемые данные. Однако чем сложнее система, тем больше число приме-

нимых моделей, и тем большая точность измерений необходима для их надежного и однозначного различения.

Для исследований в этой области применяют большое число экспериментальных методов. Для изучения стехиометрии и равновесий наиболее важны pH-метрия, криоскопия, ионный обмен и спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Инфракрасная спектроскопия, а также спектроскопия комбинационного рассеяния и ЯМР служат для исследования структур ионов в растворе, причем все более важную роль начинает играть спектроскопия ЯМР на ядрах кислорода-17 и атомов металла. На рис. 22.2 приведена схема, иллюстрирующая современные представления о равновесиях в ванадатной системе. Она показывает, как существование различных ванадатных частиц зависит от pH и общей концентрации ванадия [7]. Образование подобных частиц можно объяснить следующими равновесиями протонирования и конденсации:

в щелочном растворе:

$$[VO_4]^{3-} + H^+ \rightleftharpoons [HVO_4]^{2-}$$

$$2[HVO_4]^{2-} \rightleftharpoons [V_2O_7]^{4-} + H_2O$$

$$[HVO_4]^{2-} + H^+ \rightleftharpoons [H_2VO_4]^-$$

$$3[H_2VO_4]^- \rightleftharpoons [V_3O_9]^{3-} + 3H_2O$$

$$4[H_2VO_4]^- \rightleftharpoons [V_4O_{12}]^{4-} + 4H_2O$$

в кислом растворе:

$$10[V_3O_9]^{3-} + 15H^+ \rightleftharpoons 3[HV_{10}O_{28}]^{5-} + 6H_2O$$

$$[H_2VO_4]^- + H^+ \rightleftharpoons H_3VO_4$$

$$[HV_{10}O_{28}]^{5-} + H^+ \rightleftharpoons [H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$$

$$H_3VO_4 + H^+ \rightleftharpoons VO_2^+ + 2H_2O$$

$$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 14H^+ \rightleftharpoons 10VO_2^+ + 8H_2O$$

В этих равновесиях в частицах типа $[HVO_4]^{2-}$, $[H_2VO_4]^-$ и т.д. протонируется атом кислорода (а не ванадия); следовательно, эти частицы правильнее представлять как $[VO_3(OH)]^{2-}$, $[VO_2(OH)_2]^-$ и т.д. Однако для удобства сохраняется традиционное написание формул (ср. с HNO_3, HSO_4^-, H_2SO_4, и т.д.).

Из рис. 22.2 видно, что мономерные ионы ванадия существуют только в очень разбавленных растворах, и любое увеличении концентрации, особенно в кислых растворах, приводит к полимеризации. На основании данных ЯМР ^{51}V известно, что в щелочных растворах существуют различные по составу ионы 4-координированного ванадия(V) в виде связанных тетраэдров VO_4, вплоть до декаванадатов. Координационное число в этих частицах, по-видимому, более высокое, однако неизвестно, такое же оно, как и в твердых веществах, или

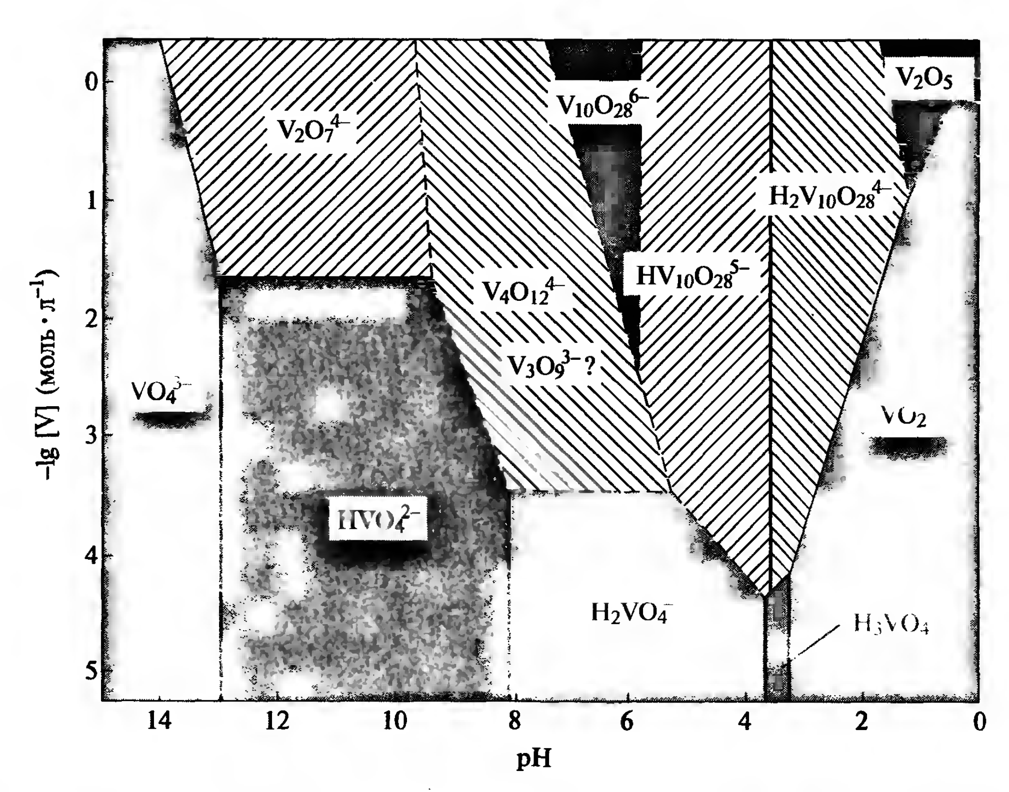


Рис. 22.2. Состав различных ванадатных и поливанадатных частиц в зависимости от pH и общей концентрации ванадия

нет. Интересно отметить, что подобие между ванадатной и хроматной системами исчезает с появлением декаванадатов, не имеющих аналогов в химии хроматов. Меньший по размеру атом хром(VI) ограничивается тетраэдрической координацией атомами кислорода, тогда как ванадий(V) — нет.

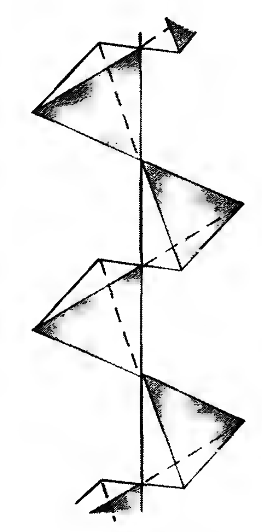
Больше сведений имеется о структурах полученных из растворов кристаллических ванадатов различного состава. Традиционно бесцветные соли, полученные из щелочных растворов, называли орто-, пиро- или метаванадатами по аналогии с соответствующими фосфатами. Очевидно, что в состав ортованадатов $M_3^IVO_4(aq)$ входят дискретные тетраэдрические ионы VO_4^{3-}; пированадаты $M_4^IV_2O_7(aq)$ содержат биядерные ионы $[V_2O_7]^{4-}$, состоящие из двух тетраэдров VO_4 с общей вершиной; структуры метаванадатов зависят от степени гидратации (рис. 22.3), но никогда не включают дискретные ионы VO_3^-. Безводные метаванадаты, например NH_4VO_3, построены из бесконечных цепей из тетраэдров VO_4, имеющих общие вершины. В структуре гидратированных метаванадатов типа $KVO_3 \cdot H_2O$ существуют бесконечные цепи из фрагментов VO_5 приблизительно тригонально-бипирамидального строения, которые незначительно отличаются от аналогичных частиц в V_2O_5. Оранжевые кристаллические декаванадаты типа $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18H_2O$ получаются из кислых ярко-оранжевых растворов. Декаванадат-анион $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ состоит из 10 октаэдров VO_6 (см. рис. 22.3). Данные спектроскопии ЯМР ^{51}V и ^{17}O доказывают существование этого иона в растворе. Он может быть выделен в виде солей с различными катионами и встречается в природе, входя в состав по крайней мере трех минералов. Можно выделить кристаллизацией и другие соединения, например $(PyH)_4[V_{10}O_{28}H_2]$ [9]. В этом соединении протонированы внешние атомы кислорода полианиона [1]. Было показано [10], что кипячение с обратным холодильником тетра-*н*-бутиламмониевой соли декаванадата в ацетонитриле дает темно-красное соединение включения $[(н\text{-}C_4H_9N)]_4[MeCN \subset V_{12}O_{32})^{4-}]$, в котором молекула MeCN расположена внутри полианиона, имеющего форму корзины.

К настоящему времени достаточно хорошо изучена более разнообразная химия восстановленных поливанадатов V^V–V^{IV}. Это связано с их возможным применением в катализе, а также для создания подходящих моделей биологических систем (например, химическое сходство VO^{n+} и Fe^{n+} может послужить для изучения процессов накопления железа и транспорта белков). Продолжительное нагревание NH_4VO_3 и $EtC(CH_2OH)_3$ (в течение 4 дней при 200 °C) приводит к образованию черных кристаллов соединения V^{IV} — $(NH_4)_4 \cdot [V_{10}O_{16}\{EtC(CH_2O)_3\}_4] \cdot 4H_2O$ [11], в анионе которого 12 атомов кислорода кластера $V_{10}O_{28}$ предоставлены мостиковыми алкокси-группами. Те же исследователи применили гидротермальный метод для получения еще одного декаванадат(IV)-производного, содержащего хиральные взаимопроникающие двойные спирали из структурных единиц фосфата ванадия [12]. Еще более высокая нуклеарность обнаружена в темно-коричневом $M^I_{12}[V_{18}O_{42}] \cdot nH_2O$, полученном кристаллизацией из щелочного раствора VO_2. Этот анион состоит из образующих почти сферическую полость (диаметром ~0,450 нм) квадратных пирамид VO_5 с общими вершинами и ребрами (рис. 22.3,*е*). Анион обладает удивительной способностью инкапсулировать (захватывать) *отрицательно* заряженные ионы; например $M_9[H_4V_{18}O_{42}X] \cdot nH_2O$ (M = Cs, n = 12, X = Br, I; M = K, n = 16, X = Cl) [13]. Для смешанных V^V, V^{IV}-поливанадатов нуклеарность достигает 34 [14], например в $K_{10}[V_{34}O_{82}] \cdot 20H_2O$. В подобных соединениях координационный полиэдр атома металла может быть октаэдром (V^V,V^{IV}), квадратной пирамидой (V^V,V^{IV}), тригональной бипирамидой (V^V) и тетраэдром (V^{IV}), причем магнитный момент, приходящийся на атом V^{IV}, уменьшается при возрастании доли атомов V^{IV} (что указывает на усиление взаимодействия M–M). Для систематизации такого разнообразия структур было сделано предположение [15], что в принципе их можно вывести из структуры V_2O_5.

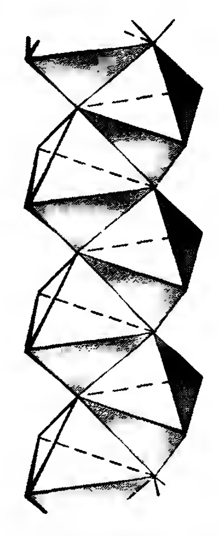
Гетерополианионы, включающие атом другого элемента, обычно в центре каркасной структуры, наиболее распространены в химии элементов 6-й группы (с. 347), однако все возрастающее число подобных соединений обнаруживается также и для элементов 5-й группы. Так, в ионах ванадия(V) $[XV_{14}O_{42}]^{9-}$ (X = P, As) содержится атом X, тетраэдрически окруженный четырьмя атомами кислорода в центре аниона Кеггина (с. 348), который «накрыт» двумя VO-группами [16]. Восстановленные частицы из-за более низкого суммарного отрицательного заряда дают кластеры с более высокой нуклеарностью, о некоторых их них уже сообщалось [8].

[1] Протонирование обычно происходит на внешних атомах кислорода (рис. 22.3,*д*). Исключением является $[(NH_3(C_6H_{13})][V_{10}O_{28}H_2]$, в котором протоны располагаются на трижды связанном внутреннем атоме кислорода; см. [P. Roman, A. Aranzabe, A. Luque, J.-M.G. Zorilla and M.M. Ripoll, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2225–2231 (1995)].

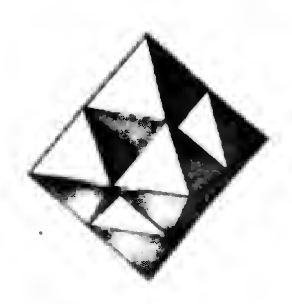
11–2867



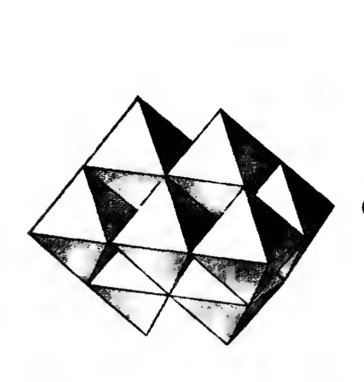
а Безводные метаванадаты (например, NH_4VO_3), в структуре которых имеются бесконечные цепи из тетраэдров VO_4 с общими вершинами



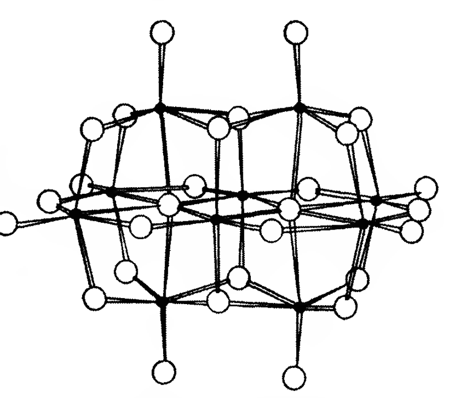
б В структуре гидратированных метаванадатов (например, $KVO_3 \cdot H_2O$) существуют бесконечные цепи из тригональных бипирамид VO_5 с общими ребрами



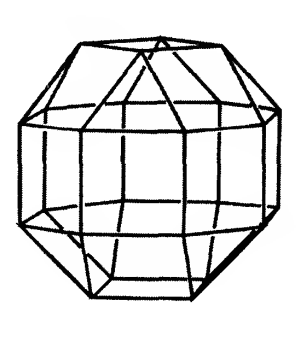
в Ионы $[M_6O_{19}]^{8-}$ (M = Nb, Ta), построенные из 6 октаэдров MO_6 (один из них не виден)



г Декаванадат-ион $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, построенный из 10 октаэдров VO_6 (2 из них не видны)



д Альтернативное представление иона $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, показаны связи V—O



е Полиэдрическая полость в $[V_{18}O_{42}]^{12-}$. Квадраты представляют собой основания пирамид VO_5, вершины которых направлены наружу, а треугольники — «разрывы» между пирамидами

Рис. 22.3. Структуры некоторых изополианионов в твердом состоянии; там, где это удобно, дано условное изображение в виде полиэдров, каждый из которых содержит атом металла, а каждая вершина полиэдра представляет собой атом кислорода

Сплавление Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с избытком гидроксидов или карбонатов щелочных металлов с последующим растворением в воде также дает растворы изополианионов, но менее разнообразных по сравнению с ванадием. По-видимому, ионы $[M_6O_{19}]^{8-}$ существуют до pH 11; для ниобия протонирование при более низких значениях pH происходит с образованием $[HNb_6O_{19}]^{7-}$. Присутствие в сильнощелочных растворах дискретных ионов MO_4^{3-} не установлено. Гидратированные оксиды осаждаются ниже pH ~ 7 для Nb и pH ~ 10 для Ta. Соли типа $K_8M_6O_{19} \cdot 16H_2O$ кристаллизуются из щелочных растворов и содержат ионы $[M_6O_{19}]^{8-}$, которые представляют собой октаэдры, построенные из шести октаэдров MO_6 (рис. 22.3). Был выделен также дениобат, совершенно аналогичный декаванадату. Подобные частицы, вероятно, существуют и в растворах при низких значениях pH.

Однако большинство ниобатов и танталатов нерастворимы. Эти соединения можно рассматривать как смешанные оксиды, в которых отсутствуют дискретные анионы, а атомы Nb и Ta имеют октаэдрическое окружение. Так, соединения KMO_3, которые неправильно (поскольку нет дискретных

анионов) называют метаниобатами и метатанталатами, имеют структуру перовскита (с. 301). Несколько таких перовскитов были изучены, причем некоторые обладают сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами (т. 1, с. 62). Благодаря таким свойствам $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ являются перспективными заменителями кварца в «частотных фильтрах» в средствах связи.

Известен также ряд нестехиометрических «бронз» [17], которые, подобно уже упоминавшимся титановым бронзам (с. 301) и более известным вольфрамовым бронзам (с. 349), обладают очень высокой электропроводностью и характерной окраской. Например, цвет Sr_xNbO_3 ($x = 0{,}7$–$0{,}95$) изменяется от темно-синего до красного по мере увеличения содержания стронция. Сплавление смесей соответствующих оксидов ниобия и щелочных металлов дает черные порошки (блестящие золотистые *монокристаллы*) $NaNb_{10}O_{18}$ (с металлической проводимостью) [18] и KNb_8O_{14} (полупроводник) [19], образованные октаэдрами Nb^VO_6 и кластерами Nb_6O_{12}, аналогичными галогенидным кластерам M_6X_{12} (с. 327). Было показано [20], что Li_xNbO_2 ($x \sim 0{,}5$) проявляет сверхпроводящие свойства ниже 5 К. Данное соединение интересно тем, что это первый сверхпроводник на основе оксида переходного металла левой половины *d*-блока, причем структура оксида слоистая, а не трехмерная. Действительно, поиски более совершенных сверхпроводников и материалов для электродов батарей усилили интерес к оксидам первых переходных металлов, так что следует ожидать дальнейшего развитие этой области химии.

22.3.3. Сульфиды, селениды и теллуриды

Все три металла образуют большое число бинарных халькогенидов, которые часто отличаются от оксидов как по составу, так и по строению. Многие халькогениды имеют сложные структуры, их трудно описать, поэтому подробное обсуждение их не имеет смысла. Различные сульфидные фазы перечислены в табл. 22.4: фазы, отвечающие стехиометрии MS, относятся к структурному типу NiAs (т. 1, с. 520), тогда как фазы MS_2 имеют слоистые структуры, родственные структурам MoS_2 (с. 351), CdI_2 или $CdCl_2$ (с. 533). Иногда наблюдается сложная последовательность слоев, в которой чередуется октаэдрическая и тригонально-призматическая координационная геометрия атома металла (КЧ 6). Большинство фаз проявляют металлическую проводимость, а их магнитные свойства меняются в диапазоне от диамагнитных (например, VS_4) до парамагнитных (VS, V_2S_3) и далее до антиферромагнитных (V_7S_8). Селениды и теллуриды проявляют подобное разнообразие составов и структурных типов (табл. 22.5).

Помимо бинарных халькогенидов, многие из которых существуют в широкой области составов вследствие близости структурных типов NiAs и

Таблица 22.4. Сульфиды ванадия, ниобия и тантала

V_3S	$Nb_{21}S_8$	Ta_6S	V_2S_3	–	–
–	–	Ta_2S	V_5S_8	$Nb_{1+x}S_2$	$Ta_{1+x}S_2$
V_5S_4	–	–	–	NbS_2	TaS_2
VS	NbS_{1-x}	TaS	–	NbS_3	TaS_3
V_7S_8	–	–	VS_4	–	–
V_3S_4	Nb_3S_4	–			

Таблица 22.5. Селениды и теллуриды ванадия, ниобия и тантала

V_2Se	–	–	–	–	–
V_5Se_4	Nb_5Se_4	–	V_5Te_4	Nb_5Te_4	–
VSe	NbSe	–	VTe_{1+x}	–	TaTe
V_7Se_8	–	–	–	–	–
V_3Se_4	Nb_3Se_4	–	V_3Te_4	Nb_3Te_4	–
(V_2Se_3)	Nb_2Se_3	Ta_2Se_3	V_2Te_3	–	–
V_5Se_8	–	–	V_5Te_8	–	–
–	$Nb_{1+x}Se_2$	$Ta_{1+x}Se_2$	$V_{1+x}Te_2$	$Nb_{1+x}Te_2$	$Ta_{1-x}Te_2$
VSe_2	$NbSe_2$	$TaSe_2$	VTe_2	$NbTe_2$	$TaTe_2$
–	–	$TaSe_3$	–	–	–
–	$NbSe_4$	–	–	$NbTe_4$	$TaTe_4$

CdI_2, было изучено также несколько тройных соединений. У некоторых из них, например $BaVS_3$ и $BaTaS_3$, трехмерные структуры, в которых атомы Ba и V(Ta) координированы 12 и 6 атомами серы соответственно. Другие соединения, например известный уже более столетия легко гидролизуемый $(NH_4)_3VS_4$, а также $M^I_3VS_4$ (M = Na, K, Tl) (их получают путем нагревания в вакууме стехиометрических количеств простых веществ [21]), содержат дискретные тетраэдрические анионы $[VS_4]^{3-}$. Однако химия кластерных тиометаллатов элементов 5-й группы очень бедная, ее даже сравнить нельзя с химией кластерных оксометаллатов. Например, в то время как $(Et_4N)_4[M_6S_{17}]\cdot 3CH_3CN$ (M = Nb, Ta) содержит дискретный анион $[M_6S_{17}]^{4-}$ [22], его стехиометрический аналог $M^I_4Nb_6O_{17}\cdot 0{,}3H_2O$ обладает протяженной структурой.

22.3.4. Галогениды и оксиды-галогениды

Известные галогениды ванадия, ниобия и тантала перечислены в табл. 22.6. Они иллюстрируют уже отмеченные для этой группы закономерности. Так, для ванадия(V) в настоящее время известен только фторид, а ванадий(IV) не образует иодид, хотя известны все галогениды ванадия(III) и ванадия(II). В то же время ниобий и тантал образуют все галогениды в высшей степени окисления. Уникальная особенность этих элементов — образование пентаиодидов (кроме них только протактиний дает пентаиодид). Однако для тантала(IV) не известен фторид; а трифторид не образует ни один из этих металлов. В еще более низких степенях окисления ниобий и тантал образуют ряд кластерных

Таблица 22.6. Галогениды ванадия, ниобия и тантала[a]

Степень окисления	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
+5	VF_5 бесцветный т. пл. 19,5 °C т. кип. 48,3 °C	—	—	—
	NbF_5 белый т. пл. 79 °C т. кип. 234 °C	$NbCl_5$ желтый т. пл. 203 °C т. кип. 247 °C	$NbBr_5$ оранжевый т. пл. 254 °C т. кип. 360 °C	NbI_5 медного цвета
	TaF_5 белый т. пл. 97 °C т. кип. 229 °C	$TaCl_5$ белый т. пл. 210 °C т. кип. 233 °C	$TaBr_5$ светло-желтый т. пл. 280 °C т. кип. 345 °C	TaI_5 черный т. пл. 496 °C т. кип. 543 °C
+4	VF_4 ярко-зеленый сублим. > 79 °C	VCl_4 красно-коричневый т. пл. −26 °C т. кип. 148 °C	VBr_4 фуксиново-красный разлаг. −23 °C	—
	NbF_4 черный разлаг. > 350 °C	$NbCl_4$ фиолетово-черный	$NbBr_4$ темно-коричневый	NbI_4 темно-серый т. пл. 503 °C
	—	$TaCl_4$ черный	$TaBr_4$ темно-синий	TaI_4
+3	VF_3 желто-зеленый т. пл. 800 °C	VCl_3 красно-фиолетовый	VBr_3 серо-коричневый	VI_3 коричнево-черный
	NbF_3(?) синий	$NbCl_3$ черный	$NbBr_3$ темно-коричневый	NbI_3
	TaF_3(?) синий	$TaCl_3$ черный	$TaBr_3$	—
+2	VF_2 синий	VCl_2 светло-зеленый сублим. 910 °C	VBr_2 оранжево-коричневый сублим. 800 °C	VI_2 красно-фиолетовый

[a] Ниобий и тантал образуют также ряд полиядерных галогенидов, в которых металл имеет нецелочисленную степень окисления (см. текст).

соединений (как правило, нестехиометрических), которые включают фрагменты металлической решетки (см. ниже).

Пентафторид ванадия VF_5 и все пентагалогениды ниобия и тантала получают непосредственным взаимодействием соответствующего галогена с нагретым металлом. Они представляют собой относительно летучие, подвергающиеся гидролизу (что указывает на ковалентность, которую и следует ожидать для столь высокой степени окисления), твердые вещества, в которых атомы металла приобретают октаэдрическую координацию за счет галогенидных мостиков (рис. 22.4). Пентафторид ванадия VF_5 представляет собой цепочечный полимер, тогда как NbF_5 и TaF_5 — тетрамеры, а хлориды и бромиды — димеры. Окраска галогенидов меняется от белой (фториды), желтой (хлориды) и оранжевой (бромиды) до коричневой (иодиды). Уменьшение энергии переходов с переносом заряда, ответственных за окраску соединений, отражает возрастающую поляризуемость анионов от F^- к I^-; и для каждого аниона тантал, как правило, дает наиболее светлую окраску, поскольку он восстанавливается труднее других металлов. Все пентагалогениды можно сублимировать в атмосфере соответствующего галогена. Они представляют собой мономеры, вероятно, тригонально-бипирамидального строения. Все пентагалогениды — потенциальные кислоты Льюиса, но их способность образовывать аддукты (LMX_5) уменьшается, так что иодиды практически не образуют подобных соединений.

Тетрагалогениды можно получить прямым взаимодействием элементов. Однако в то время как VF_4 склонен диспропорционировать на $VF_5 + VF_3$ и его надо отгонять, VCl_4 и VBr_4 диссоциируют на $VX_3 + {}^1/_2X_2$, и поэтому требуют избытка галогена. Даже при этом условии VBr_4 был выделен лишь охлаждением смеси паров до −78 °C. VF_4 представляет собой ярко-зеленое гигроскопическое твердое вещество, состоящее, вероятно, из связанных фторидными мостиками октаэдров VF_6. Тетрахлорид ванадия VCl_4 — красно-коричневое масло, которое

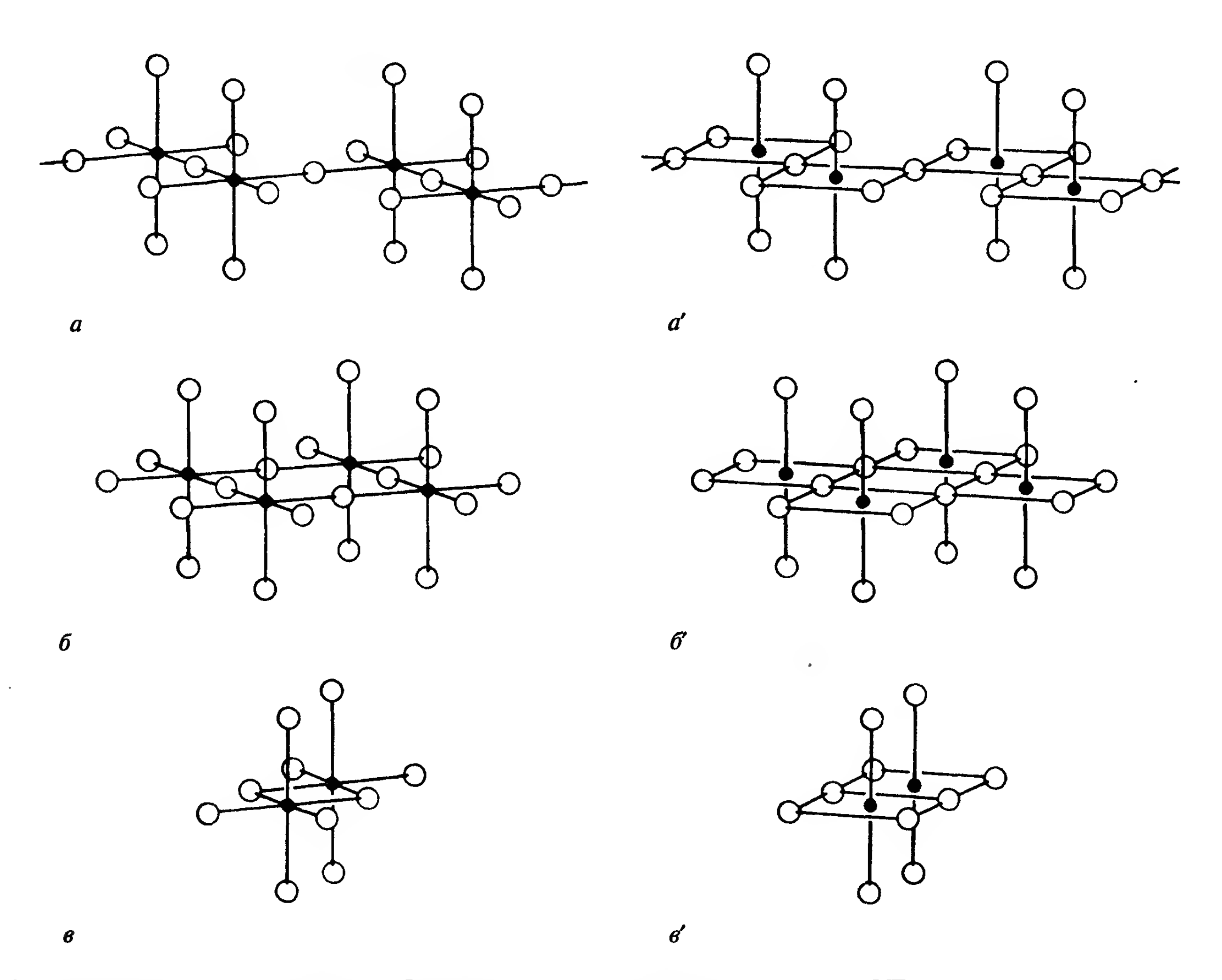


Рис. 22.4. Альтернативные представления: бесконечных цепей из атомов ванадия в VF_5 (*а*), тетрамерных структур NbF_5 и TaF_5 (*б*); димерной структуры MX_5 (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) (*в*)

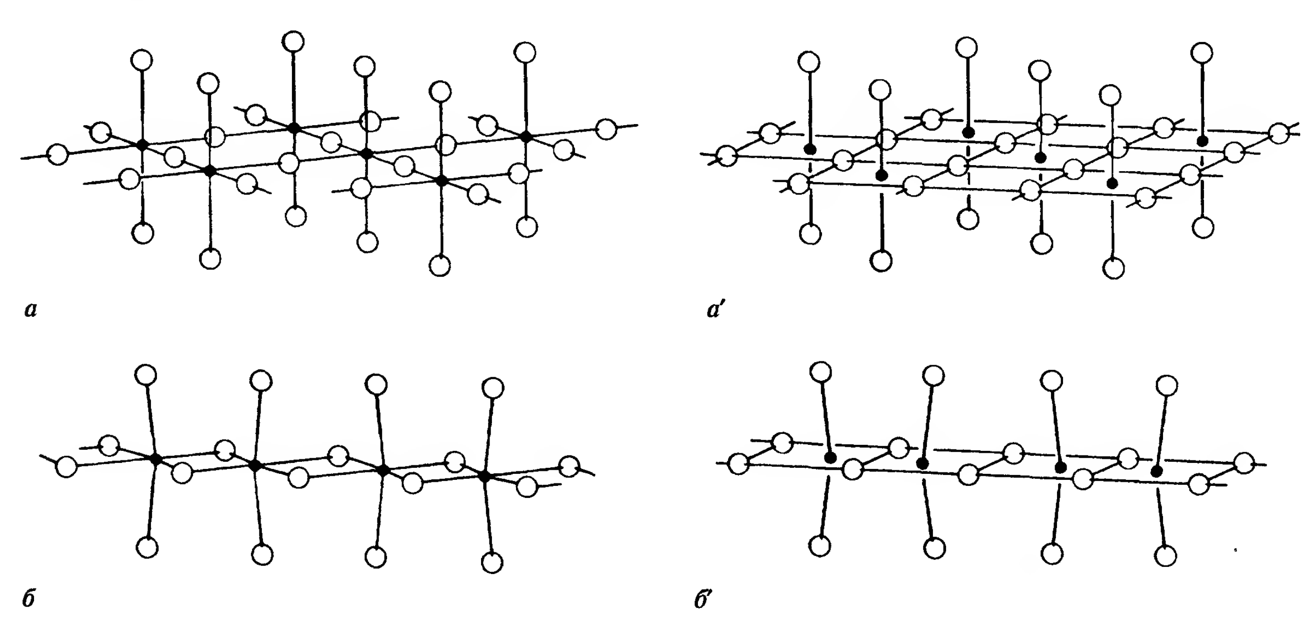


Рис. 22.5. Альтернативные представления: слоистой структуры NbF_4 (*а*) и цепочечной структуры MX_4 (M = Nb, Ta; X = Cl, Br, I) (*б*); показаны приводящие к диамагнетизму смещения атомов металла

быстро гидролизуется водой, давая растворы хлорида оксованадия(IV). Магнитные и спектральные исследования указывают на то, что это соединение состоит из неассоциированных тетраэдрических молекул. По своим свойствам фуксиново-красный VBr_4 напоминает хлорид ванадия(IV).

Тетрагалогениды ниобия и тантала (за исключением не выделенного TaF_4 и NbI_4, получаемого термическим разложением NbI_5) обычно получают восстановлением соответствующего пентагалогенида, и все они легко гидролизуются. Тетрафторид ниобия NbF_4 — черное нелетучее твердое вещество. Незначительный магнитный момент дает основание предположить наличие существенного взаимодействие металл–металл, вероятно, через промежуточные ионы F^-, так как NbF_4 состоит из бесконечных слоев октаэдров NbF_6 (рис. 22.5,*а*). Хлориды, бромиды и иодиды представляют собой твердые вещества (цвет от коричневого до черного) цепочечного строения (рис. 22.5,*б*), в которых пáры атомов металла смещены друг к другу, что усиливает их взаимодействие и обусловливает диамагнитные свойства.

Все тригалогениды ванадия в твердом состоянии представляют собой кристаллические полимерные вещества, в которых атом ванадия имеет КЧ 6. Трифторид ванадия VF_3 получают при нагревании действием HF на VCl_3, который (как и VBr_3 и VI_3) можно получить прямым взаимодействием простых веществ при соответствующих условиях. Эти соединения окрашены, а величины их магнитных моментов немного ниже обусловленного только спином момента 2,83 μ_B, отвечающего двум неспаренным электронам. Не считая трифторида, который достаточно трудно окисляется и не очень хорошо растворим в воде, тригалогениды легко окисляются воздухом и очень гигроскопичны, образуя водные растворы, содержащие $[V(H_2O)_6]^{3+}$. Подобно другим низшим галогенидам ниобия и тантала, тригалогениды получают восстановлением или термическим разложением соответствующих пентагалогенидов. Несмотря на заявления о существовании NbF_3 и TaF_3, эти синие вещества, скорее всего, оксофториды, так как изоэлектронные O^{2-} и F^- очень близки по размерам и их трудно различить рентгенографическими методами. Остальные пять известных тригалогенидов ниобия и тантала представляют собой темные нереакционноспособные вещества. Система Nb–Cl изучена наиболее тщательно, остальные, по-видимому, совершенно аналогичны. Тригалогениды ниобия и тантала — нестехиометрические соединения, а состав «MX_3» лучше всего рассматривать как одну обычную точку в широкой области гомогенности фазы, основанной на гексагональной плотнейшей упаковке галогенид-ионов. Один из предельных составов — M_3X_8 (или $MX_{2,67}$), в котором четверть октаэдрических позиций вакантна, а остальные заняты треугольными группировками из атомов металла. Из 15 валентных электронов, которые предоставляются тремя атомами металла, 8 в результате ионизации переходят к 8 атомам хлора, а из 7 оставшихся электронов, доступных для образования связи металл–металл, 6 электронов, как полагают, находят-

ся на связывающих орбиталях, а один — на несвязывающей. Это объясняет величину магнитного момента 1,86 μ_B для каждого трехъядерного кластера в Nb_3Cl_8. Дефицит металла приводит к составам, отличающимся от MX_3 в другую сторону (т.е. $M_{2,67-x}X_8$), а затем выделяется фаза MX_4, которая, как уже указывалось, содержит пáры взаимодействующих атомов металла (т.е. M_2X_8).

В более низкой степени окисления (+2) галогениды ванадия, с одной стороны, и ниобия и тантала, с другой, отличаются еще больше. Дигалогениды ванадия получают восстановлением соответствующих тригалогенидов. Они имеют простые структуры на основе плотнейшей упаковки галогенид-ионов: рутила (с. 299) для VF_2 и структуру CdI_2 (с. 533) для остальных дигалогенидов. Они являются сильными восстановителями и проявляют гигроскопические свойства; при растворении в воде дают окрашенные в бледно-лиловый цвет растворы $[V(H_2O)_6]^{2+}$. Напротив, высокотемпературное восстановление NbX_5 или TaX_5 металлами (Na или Al) приводит к ряду фаз на основе фрагментов $[M_6X_{12}]^{n+}$, состоящих из октаэдрических кластеров металла с атомами галогенов над каждым ребром октаэдра (рис. 22.6). Эти кластеры могут иметь следующее окружение:

а) четыре подобных кластера, с каждым из которых есть общий атом галогена; при этом образуется слоистая структура состава $[M_6X_{12}] \cdot X_{4/2} = M_6X_{14}$ (т.е. $MX_{2,3}$); такие соединения диамагнитны вследствие образования связи металл–металл.

б) шесть подобных фрагментов, с каждым из которых есть общий атом галогена; при этом образуется трехмерная структура состава $[M_6X_{12}]X_{6/2} = M_6X_{15}$ (т.е. $MX_{2,5}$); магнитные моменты этих соединений отвечают одному неспаренному электрону на гексамер, что указывает на такую же связь металл–металл в кластере, как и в случае (а).

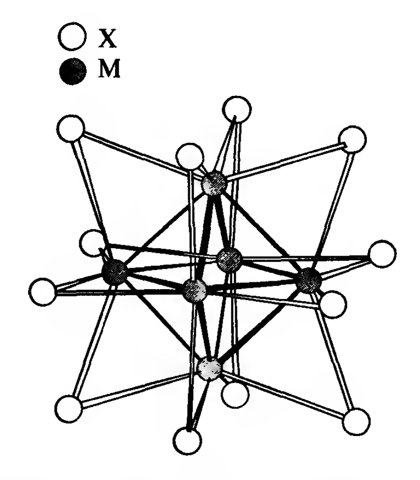


Рис. 22.6. Кластер $[M_6X_{12}]^{n+}$ с мостиковыми атомами X над каждым ребром октаэдра из ионов металла

Если в реакционную смесь ввести галогениды щелочных металлов, можно получить вещества состава $M^I_4[M_6X_{18}]$, в которых каждый фрагмент M_6X_{12} включает еще шесть атомов X, присоединенных к вершинам. При этом образуются дискретные кластеры.

Многие такие кластерные соединения растворимы в воде, образуя растворы, в которых кластеры сохраняются в ходе химических реакций. Эти реакции включают присоединение разнообразных лигандов в апикальные (вершинные или «концевые») положения, а также обратимое окисление кластеров. Так, из водно-метанольных растворов удалось выделить $Rb_4[Nb_6(N_3)_6Br_{12}] \cdot 2H_2O$ [23], а из водно-спиртовых растворов $[M_6X_{12}]X_2 \cdot 8H_2O$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) [23а] — нерастворимые диамагнитные соединения $[M_6(ROH)_6X_{12}]X_2$. В этих соединениях все концевые координационные положения заняты азидо-группами и алифатическими спиртами соответственно. Кроме того, диамагнитный ион $[M_6X_{12}]^{2+}$ может быть окислен до $[M_6X_{12}]^{3+}$ (1 неспаренный электрон) и далее до диамагнитного катиона $[M_6X_{12}]^{4+}$; а такие соединения, как M_6X_{14}, M_6X_{15} и M_6X_{16}, кристаллизуются, как правило, с 7 или 8 молекулами воды. Несмотря на то что концевые лиганды обычно более лабильны по сравнению с мостиковыми атомами галогенов, методом колоночной хроматографии были выделены изомеры зеленого $[Ta_6(PR_3)_4Cl_{12}(\mu\text{-}Cl)_2]$, в котором концевые атомы хлора располагаются или в *цис*-, или в *транс*-положениях. Изомерия сохранялась [24] при окислении индивидуальных изомеров действием $(NO)BF_4$ или $AgBF_4$ до солей $[Ta_6(PR_3)_4Cl_{12}(\mu\text{-}Cl)_2]^{n+}$ (n = 1, 2) с анионом BF_4^- (цвет солей от оранжевого до коричневого).

Кластеры $[M_6X_8]$, в которых атомы галогена располагаются над каждой *гранью* октаэдра M_6, гораздо менее распространены для элементов 5-й группы по сравнению с элементами 6-й группы (с. 355). Однако они присутствуют в необычном соединении Nb_6I_{11}. Трехмерная структура его состоит из шести единиц $[Nb_6I_8]$, объединенных общими атомами иода: $[Nb_6I_8]I_{6/2} = [Nb_6I_{11}]$. Оно абсорбирует водород, и в 1967 г. был получен первый пример металлического кластера, в центре которого находился захваченный атом водорода [25]. Как Nb_6I_{11}, так и HNb_6I_{11} проявляют «спиновый переход»: от 1 к 3 неспаренным электронам при 274 K для первого

соединения и от диамагнитного состояния к 2 неспаренным электронам при 324 K для второго [26].

Кластерные соединения элементов 5-й группы можно рассматривать как промежуточные между кластерами $[M_6X_8]^{n+}$ элементов 6-й группы (с. 355) (у них достаточное число электронов (24) для образования одинарных связей M–M на каждом ребре октаэдра) и кластерами элементов 3-й и 4-й групп (с. 289 и 303) с относительным недостатком электронов; последние, как правило, для увеличения устойчивости требуют присутствия внедренного атома [27].

Известные оксиды-галогениды (оксогалогениды), которые обычно получают из оксидов, перечислены в табл. 22.7. Следует отметить, что оксогалогениды не очень хорошо изучены и почти все составы отвечают степеням окисления +4 и +5. Оксогалогениды элементов в степени окисления +4 относительно устойчивы, а оксогалогениды элементов в степени окисления +5 гигроскопичны и энергично гидролизуются с образованием гидратированных пентаоксидов. Соединения Nb(V) и Ta(V) — летучие, хотя и в меньшей степени, чем пентагалогениды. Оксид-трихлорид ниобия $NbOCl_3$ наиболее известен, поскольку является нежелательной примесью при получении VCl_5, если O_2 удален не полностью или если используется V_2O_5.

22.3.5. Соединения с оксоанионами

Степень окисления +5, равная номеру группы, даже для Nb и Ta слишком велика для образования простых ионных солей. Для ниобия и тантала в более низких степенях окисления высокие энергии сублимации этих тяжелых металлов, а также легкость их окисления препятствуют образованию простых солей оксокислот. В результате из простых солей с оксоанионами известны только сульфаты ванадия в степенях окисления +2 и +3: из водных растворов они кристаллизуются в виде гидратов. Оба сульфата — сильные восстановители; они образуют сине-фиолетовые квасцы $MV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, причем аммониевые квасцы в сухом состоянии более устойчивы на воздухе, а также красновато-фиолетовые соли Туттона $M_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, аммониевый аналог которых также относительно более устойчив к окислению.

В химии водных растворов металлов 5-й группы в более высоких степенях окисления преобладают частично гидролизованные частицы, из которых наиболее важен ион оксованадия(IV) (ванадил-ион) VO^{2+}. Он образует сульфат $VOSO_4 \cdot 5H_2O$, состоящий из монодентатного сульфат-иона и октаэдрически координированного атома ванадия, а также полимерный $VOSO_4$. За исключением оксо-

Таблица 22.7. Оксиды-галогениды ванадия, ниобия и тантала [28]

Степень окисления	Фториды		Хлориды		Бромиды		Иодиды	
+5	VOF_3 желтый т. пл. 300 °C т. кип. 480 °C	VO_2F коричневый	VO_2Cl желтый т. пл. −77 °C т. кип. 127 °C	$VOCl_3$ оранжевый	$VOBr_3$ темно-красный разлаг. 180 °C		—	
		NbO_2F белый	$NbOCl_3$ белый	NbO_2Cl белый	$NbOBr_3$ желто-коричневый	NbO_2Br коричневый	$NbOI_3$ черный	NbO_2I красный
	$TaOF_3$	TaO_2F	$TaOCl_3$ белый	TaO_2Cl белый	$TaOBr_3$ светло-желтый	TaO_2Br золотисто-оранжевый	$TaOI_3$	TaO_2I
+4	VOF_2 желтый		$VOCl_2$ зеленый		$VOBr_2$ желто-коричневый разлаг. 180 °C			
			$NbOCl_2$ черный		$NbOBr_2$		$NbOI_2$ черный	
	—		$TaOCl_2$		$TaOBr_2$ черный		$TaOI_2$ черный	
+3	—		$VOCl$ желто-коричневый т. кип. 127 °C		$VOBr$ фиолетовый разлаг. 480 °C			

галогенидов VOX_3, производные оксованадия(V) изучены недостаточно. В сильнокислых растворах образуется VO_2^+, который, как сообщалось, дает нитрат $VO_2(NO_3)$. Этот ион входит также в состав анионных комплексов, например $[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$, и во всех случаях, как и в изоэлектронном MoO_2^{2+} (с. 355), атомы кислорода находятся в *цис*-положениях. Ниобий и тантал дают большое число сложных и плохо изученных (вероятно, полимерных) производных, в том числе нитраты $MO(NO_3)_3$, сульфаты (например, $Nb_2O(SO_4)$) и двойные сульфаты типа $(NH_4)_6Nb_2O(SO_4)_7$, причем все эти соединения чрезвычайно легко гидролизуются.

22.3.6. Комплексные соединения [29, 30]

Степень окисления V (d^0)

Ванадий(V) имеет большое сродство к О-донорным лигандам: обширная химия полиоксометаллатов уже была рассмотрена, а бескислородные комплексы (например, белые диамагнитные гексафторованадаты MVF_6) очень легко гидролизуются. Если к водному раствору $[VO_4]^{3-}$ добавить H_2O_2, то в зависимости от pH образуется ряд замещенных продуктов. Применение спектроскопии КР и ЯМР ^{51}V для сравнения растворов с соединениями известного состава и структуры позволяет предположить [31], что в состав красно-коричневых кислых растворов входит $[VO(O_2)(H_2O)_4]^+$. При постепенном подщелачивании образуются $[VO(O_2)_2(H_2O)]^-$, $[VO_2(O_2)_2(H_2O)]^{3-}$, $[VO(O_2)_3]^{3-}$и $[V(O_2)_4]^{3-}$; в итоге из сильнощелочных растворов осаждаются сине-фиолетовые кристаллы $[M^I_3V(O_2)_4]\cdot nH_2O$ (M^I = Li, Na, K, NH_4). Как и соответствующий комплекс хрома (т. 1, с. 592), $[V(O_2)_4]^{3-}$ — 8-координационный и додекаэдрический, хотя такое высокое КЧ для ванадия достаточно редкое. Ниобий и тантал дают подобные пероксо-соединения, например светло-желтый $K_3[Nb(O_2)_4]$ и белый $K_3[Ta(O_2)_4]$.

Следует отметить, что большинство комплексов Nb^V и Ta^V являются производными пентагалогенидов. Пентафториды ниобия и тантала NbF_5 и TaF_5 растворяются в водных растворах HF, давая $[MOF_5]^{2-}$, а при увеличении концентрации HF — $[MF_6]^-$. Это координационное число обычно наивысшее для раствора, хотя может образоваться некоторое количество $[NbF_7]^{2-}$, а $[TaF_7]^{2-}$ действительно образуется при очень высоких концентрациях HF. Однако, регулируя соответствующим образом концентрацию металла, фторид-иона и HF, можно выделить соли, содержащие октаэдрические $[MF_6]^-$, одношапочные тригонально-призматические $[MF_7]^{2-}$ и даже квадратно-антипризматические ионы $[MF_8]^{3-}$. В отличие от фторидов, в водных растворах, содержащих MCl_5 и MBr_5 (M = Nb, Ta), образуются только оксохлоро- и оксобромо-комплексы, хотя применение неводных растворителей позволяет использовать эти галогениды в качестве исходных веществ.

Ниобий(V) обычно рассматривают как металл класса *a*, однако лиганд SCN^- образует ряд смешанных тиоцианато- (связь через N) и изотиоцианато- (связь через S) комплексов, например $[Nb(NCS)_n(SCN)_{6-n}]^-$ (n = 0, 2, 4, 5, 6). Более того, додекаэдрические дитиокарбаматы $[M(S_2CNR_2)_4]^+$ и дитиолаты $[M(SCH_2CH_2S)_3]^-$ [32], геометрия которых промежуточная между октаэдрической и тригонально-призматической, известны как для Nb, так и для Ta. Пентагалогениды обоих металлов играют роль кислот Льюиса и образуют комплексы типа MX_5L с O-, S-, N-, P- и As-донорными лигандами.

Степень окисления IV (d^1)

Тетрагалогениды являются кислотами Льюиса. Они образуют ряд аддуктов с разными донорными атомами, причем КЧ 6 наиболее распространено. Комплексы $[VLF_4]$ (L = NH_3, py) не растворяются в обычных органических растворителях; их магнитный момент составляет около 1,8 μ_B. Полагают, что они представляют собой полимеры с мостиковыми атомами фтора. Соединения $[VL_2Cl_4]$ (L = py, MeCN, альдегиды и т.д.) и $[V(L\text{-}L)Cl_4]$ (L-L = bipy, phen, diars) — коричневые парамагнитные, легко гидролизуемые соединения, которые считают 6-координационными мономерами. Подобные соединения Nb и Ta также парамагнитны, причем связь металл–металл, обусловливающая диамагнетизм исходных тетрагалогенидов, по-видимому разрывается с образованием 6-координационных мономерных аддуктов. Известны гексагалогенидные комплексы $[MX_6]^{2-}$ (M = V, X = F, Cl; M = Nb, Ta, X = Cl, Br); комплексы ванадия хотя и устойчивы на воздухе, но очень чувствительны к влаге.

Найдены примеры и более высоких координационных чисел. Так, ванадий и ниобий образуют, подобно элементам 4-й группы, додекаэдрические комплексы $[M(diars)_2Cl_4]$. По-видимому, додекаэдр — наиболее распространенная геометрия для такого КЧ, хотя возможны и другие координационные полиэдры. Следует отметить, что энергетические

различия между ними невелики, что приводит к стереохимической нежесткости. Например, в состав желтого твердого $K_4[Nb(CN)_8] \cdot 2H_2O$ входит додекаэдрический атом ниобия(IV) (подобно соответствующему изоморфному соединению молибдена), в то время как данные ЭПР и ИК-спектроскопии указывают на то, что в растворе этот комплексный анион имеет геометрию квадратной антипризмы. Подобным образом, в темно-красном комплексе ниобия(III) $K_5[Nb(CN)_8]$ анион принимает додекаэдрическую (D_{2d}) конфигурацию в кристалле, тогда как в водном растворе, дающем единственный сигнал в спектре ЯМР ^{13}C, его структура либо квадратно-пирамидальная (D_{4d}), либо подвижная (нежесткая) (D_{2d}).

Наибольшее отличие от элементов 4-й группы заключается в устойчивости комплексов VO^{2+}, которые представляют собой наиболее важные и наиболее изученные комплексы ванадия(IV). Как правило, они получаются в результате гидролиза других комплексов ванадия(IV). Катион оксованадия VO^{2+} ведет себя как катион класса *a*, образуя устойчивые соединения с лигандами, содержащими донорные атомы F (в особенности), Cl, O и N. Эти обычно окрашенные в синий или зеленый цвет комплексы «ванадила» могут быть катионными, нейтральными или анионными. Очень часто они 5-координационные, а их геометрия почти неизменно квадратно-пирамидальная. Комплекс $[VO(acac)_2]$ (рис. 22.7) представляет собой типичный пример такой геометрии в координационных соединениях. В этом и подобных соединениях длина связи V=O составляет ~0,157–0,168 нм, что примерно на 0,050 нм короче каждой из четырех экваториальных связей V–O. Этот факт, а также данные спектроскопии подтверждают, что связь двойная. Шестой лиганд может образовывать слабую связь в *транс*-положении по отношению к группе V=O, приводя к геометрии искаженного октаэдра. Сопутствующее понижение частоты валентных колебаний связи V=O, обычно в интервале 985 ± 50 $см^{-1}$, было объяснено передачей электронной плотности от этого шестого лиганда, что понижает способность атома ванадия принимать заряд от атома кислорода и уменьшает порядок связи. Тетрадентатные основания Шиффа, получаемые, например, конденсацией салицилальдегида с первичными диаминами, как правило, дают совершенно аналогичные соединения, но некоторые из них желтого цвета и, вероятно, имеют полимерное строение. Атом ванадия достигает КЧ 6 в результате стэкинг-взаимодействия (т.е. образования «стопок»), так что шестая позиция в его окружении занята атомом кислорода от расположенной ниже группы V=O. Недавно было показано, что черный $[V(salen)_4(\mu\text{-}O)_3](BF_4)_2$ [H_2salen = N,N′-этиленбис(салицилиденимин), с. 250] представляет собой тетрамер с линейными цепочками V–O–V–O–V–O–V [33].

Несмотря на очевидную склонность иона VO^{2+} образовывать квадратно-пирамидальные или искаженные октаэдрические комплексы, не следует думать, что КЧ 5 неизбежно приводит к квадратной пирамиде. Не вызывает сомнений, что из-за стерического фактора — объемных триметиламиновых лигандов, а не вследствие каких-либо электронных эффектов строение $[VO(NMe_3)_2Cl_2]$ тригонально-бипирамидальное (рис. 22.8). Большинство комплексов оксованадия(IV) имеют только спиновый магнитный момент, равный 1,73 μ_B, который соответствует одному неспаренному электрону. Однако электронные спектры этих соединений интерпретировать труднее. Это в первую очередь обусловлено существованием заметного π-вклада в связывание между атомами ванадия и кислорода, что затрудняет однозначное определение последовательности молекулярных орбиталей [34].

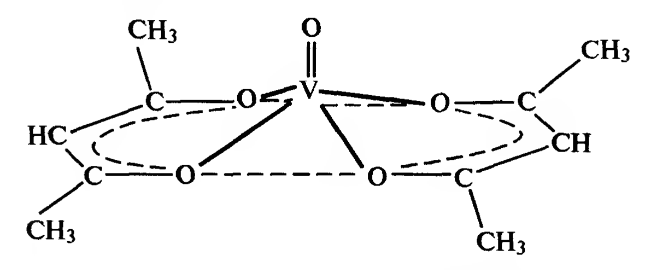


Рис. 22.7. Квадратно-пирамидальное строение $[VO(acac)_2]$

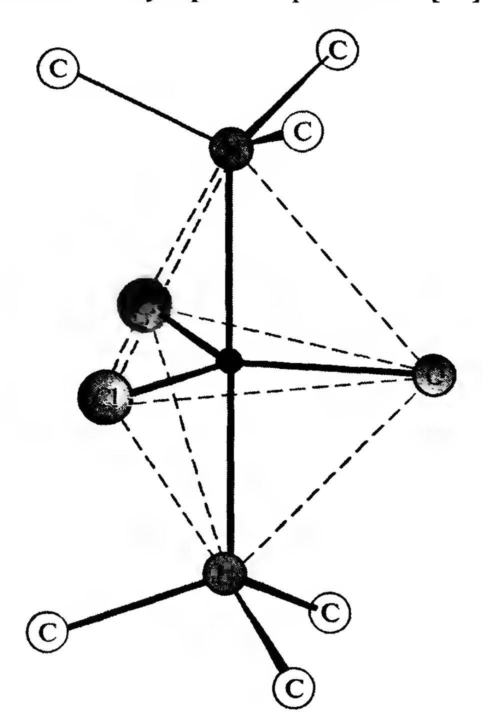


Рис. 22.8. Тригонально-бипирамидальное строение $[VO(NMe_3)_2Cl_2]$

Некоторые квадратно-пирамидальные производные тиованадила $(V{=}S)^{2+}$ были получены из соответствующих комплексов ванадила: темно-красные [VS(salen)] и [VS(acen)] [H_2acen = N,N′-этиленбис-(ацетилацетонилиденимин)] — при действии B_2S_3 в растворе CH_2Cl_2, а коричневый $[VS(SCH_2CH_2S)_2]^{2-}$ — взаимодействием с $(Me_3Si)_2S$ в MeCN [35]. Существенное условие получения подобных соединений — отсутствие кислорода и влаги (чтобы избежать регенерации комплексов ванадила).

Степень окисления III (d^2)

До недавнего времени достаточно разнообразная химия координационных соединений M^{III} была известна только для ванадия, причем большинство таких соединений легко окисляется, поэтому их следует получать строго в отсутствие воздуха. Обычно в качестве исходного вещества используют VCl_3 или электролитически восстанавливают растворы, содержащие ванадий(V) или ванадий(IV). Однако восстановление пентагалогенидов Nb и Ta амальгамой натрия или Mg помогло расширить химию Nb^{III} и Ta^{III}, особенно в случае комплексов с S- и P-донорными лигандами. В химии ванадия(III) и титана(III) много общего, при этом предпочтительна октаэдрическая координация. Интерпретация электронных спектров комплексов ванадия(III) как первых примеров d^2-ионов в октаэдрическом поле стимулировала препаративные работы в этой области. В целом спектры характеризуются двумя полосами в видимой области, а также гораздо более интенсиным поглощением в ультрафиолетовой области спектра. Первые две полосы обусловлены *d–d*-переходами, а остальные — переходами с переносом заряда. Поскольку d^2-конфигурация в кубическом поле должна приводить к трем разрешенным по спину переходам, полагают, что один из них (с максимальной энергией) перекрыт полосой перехода с переносом заряда. В табл. 22.8 приведены данные для некоторых октаэдрических комплексов ванадия(III) (см. с. 400–406 в [34]). Оказывается, что спектры можно интерпретировать только при следующем отнесении полос (рис. 22.9):

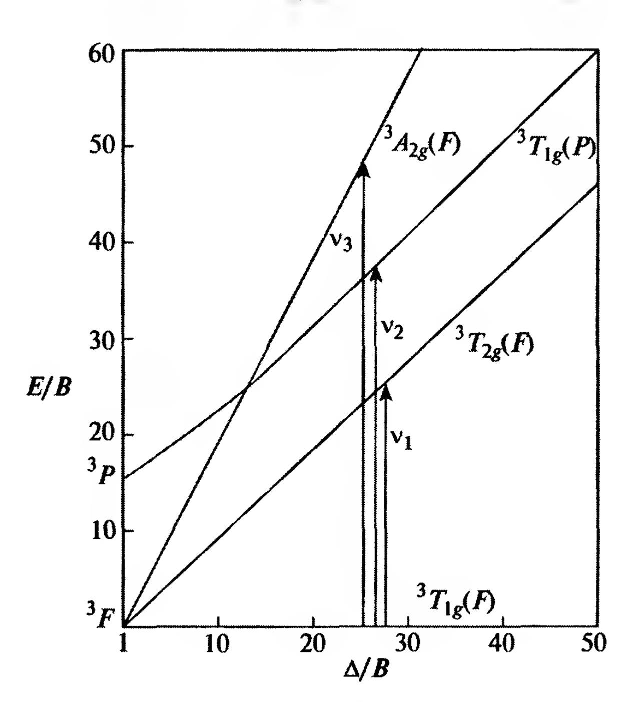


Рис. 22.9. Диаграмма энергетических уровней для d^2-иона в октаэдрическом кристаллическом поле

$$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F),$$

тогда третья (перекрытая) полоса отвечает переходу

$$\nu_3 = {}^3A_{2g}(F) \leftarrow {}^3T_{1g}(F).$$

Величина *B* — это параметр Рака («параметр межэлектронного отталкивания»). Он использован на рис. 22.9, чтобы обеспечить общность анализа и не изображать отдельные диаграммы для каждого d^2-иона металла. Распространение заряда *d*-электрона при комплексообразовании уменьшает его величину по сравнению со свободным ионом (860 $см^{-1}$). В целом электронные спектры таких 6-координационных комплексов достаточно хорошо объясняются в предположении октаэдрического кристаллического поля. Однако учет тригональных искажений дает более точные результаты. Магнитные моменты d^2-ионов в неискаженных октаэдриче-

Таблица 22.8. Типичные октаэдрические комплексы ванадия(III)

Комплекс	Цвет	ν_1, $см^{-1}$	ν_2, $см^{-1}$	Δ_o, $см^{-1}$	*B*, $см^{-1}$	μ, μ_B (комн. темпер.)
$[NH_4][V(H_2O_6)][SO_4]_2 \cdot 6H_2O$	Сине-фиолетовый	17 800	25 700	19 200	620	2,80
$[V(MeCN)_3Cl_3]$	Зеленый	14 400	21 400	15 500	540	2,79
$[V(thf)_3Cl_3]$	Оранжевый	13 300	19 900	14 000	553	2,80
$K_3[VF_6]$	Зеленый	14 800	23 250	16 100	649	2,79
$[pyH]_3[VCl_6]$	Пурпурно-розовый	16 650	18 350	12 650	513	2,71

ских полях должны включать зависящий от температуры «орбитальный вклад». На практике магнитные моменты при комнатной температуре редко превышают значение, обусловленное только спином, а их изменение с температурой меньше ожидаемого для основного терма *T*. Это также согласуется с наличием некоторого искажения, из-за которого происходит расщепление основного терма ${}^3T_{2g}$ и уменьшение температурной зависимости магнитного момента.

Катионные комплексы типа $[VL_6]^{3+}$ (наиболее известен $[V(H_2O)_6]^{3+}$) встречаются достаточно редко. Например, при действии NH_3 на VX_3 происходит аммонолиз связи V–X с образованием $VX_2(NH_2)\cdot nNH_3$. Более распространены анионные комплексы $[VX_6]^{3-}$, $[VLX_5]^{2-}$, $[VL_2X_4]^-$ и нейтральные комплексы $[VL_3Cl_3]$. Известны также дитиолаты $[V_2(SCH_2CH_2S)_4]^{2-}$, в которых четыре атома серы связывают мостиками два атома ванадия (рис. 22.10,*а*); диамагнетизм этих соединений, а также небольшие расстояния V–V (0,260 нм) свидетельствуют о наличии связывания М–М.

Несмотря на преобладание 6-координационных комплексов, известны и другие координационные числа. Так, интересны тетраэдрические ионы $[VCl_4]^-$ и $[VBr_4]^-$, поскольку КЧ 4 для лигандов без донорных атомов кислорода характерно только для элементов правой части *d*-блока. В спектрах этих ионов наблюдаются две полосы в области 9000 $см^{-1}$ и 15 000 $см^{-1}$, которые относят к переходам ${}^3T_1(F) \leftarrow {}^3A_2$ и ${}^3T_1(P) \leftarrow {}^3A_2$ соответственно. При этом величины Δ_t составляют 5000–5500 $см^{-1}$, а магнитные моменты — ~2,7 μ_B; как и следовало ожидать, магнитные моменты не зависят от температуры.

Строение нейтральных комплексов типа $[V(NMe_3)_2X_3]$ (X = Cl, Br) отвечает тригональной бипирамиде, в которой молекулы триметиламина занимают аксиальные положения. Напротив, $[V\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ имеет геометрию плоского треугольника, так как бис(триметилсилил)амидо-группы слишком велики, чтобы V^{III} мог расположить вокруг себя дополнительные лиганды. Семикоординационный $K_4[V(CN)_7]\cdot 2H_2O$ имеет структуру пентагональной бипирамиды и представляет собой редкий пример существующего в растворе комплекса переходного металла с КЧ 7, в котором лиганды отличны от F^-.

Были получены [36] некоторые трехъядерные карбоксилаты типа $[V_3O(RCOO)_6L_3]^+$ с центральным атомом кислорода (что более характерно для последующих переходных металлов, см. рис. 23.9, с. 362), а также $[Nb_3O_2(MeCOO)_6(thf)_3]^+$, в структуре которого два мостиковых атома кислорода расположены выше и ниже плоскости Nb_3 [37].

С S- и P-донорными лигандами типа SMe_2 и PMe_3 образуются комплексы $M_2L_4Cl_6$ (M = Nb, Ta), состоящие из пары октаэдров с общим ребром. Было показано (для Nb, но, что интересно, не для Ta), что тетраядерные оранжевые производные $Li_4[Nb_4S_2(SPh)_{12}]$ [38] и $[Nb_4S_2(SPh)_8(PMe_2R)_4]$ (R = Me, Ph) [39] содержат одинаковый довольно устойчивый центральный фрагмент из четырех атомов Nb в виде плоского квадрата с двумя μ_4-S-атомами выше и ниже этой плоскости (рис. 22.10,*б*). Диамагнетизм и средние расстояния Nb–Nb (~0,282 нм) указывают на одинарные связи между соседними атомами ниобия.

Степень окисления II (d^3)

Координационная химия металлов 5-й группы в этой степени окисления изучена недостаточно. Комплексы ванадия(II) обычно получают электро-

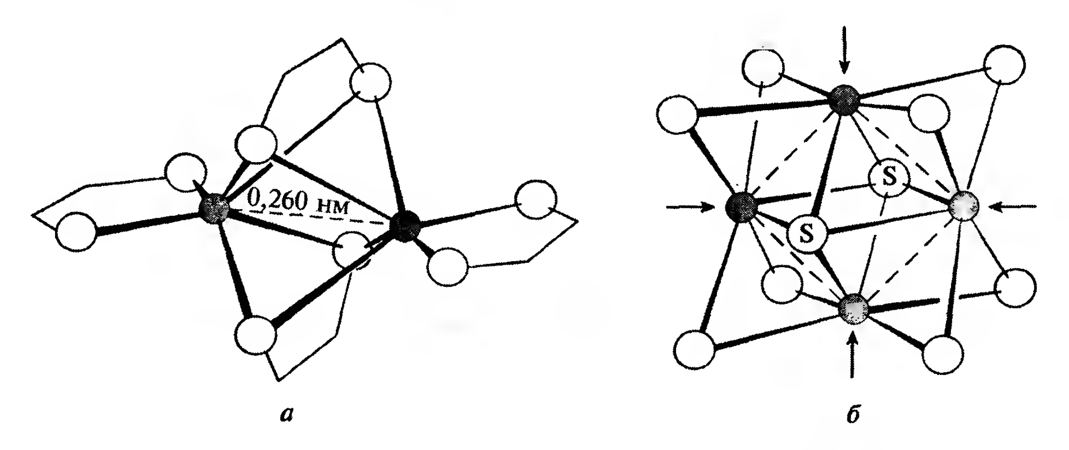


Рис. 22.10. Дитиолаты $[V_2(SCH_2CH_2S)_4]^{2-}$ (*а*); $[Nb_4S_2(SPh)_{12}]^{4-}$ и $[Nb_4S_2(SPh)_8(PMe_2R)_4]$ (*б*); стрелками показаны координационные положения, занятые SPh^- и PMe_2R соответственно. Все неотмеченные атомы S на рис. (*б*) связаны с Ph-группами, которые не показаны. Nb–Nb (средн.) ~0,282 нм

литически или восстановлением цинком кислых растворов соединений ванадия в одной из более высоких степеней окисления. Получающиеся сине-фиолетовые растворы обладают сильными восстановительными свойствами; как правило, восстановление воды предотвращается только в присутствии кислоты. Известны соли и двойные сульфаты, содержащие ион $[V(H_2O)_6]^{2+}$, а также аддукты типа $[VL_4Cl_2]$, где L — O- или N-донорный лиганд. Спектральные и магнитные характеристики этих соединений типичны для иона d^3, их интерпретация по сути такая же, как в случае иона хрома(III) (с. 361). Подобно комплексам других ионов d^3 комплексы ванадия(II) кинетически инертны и лишь медленно подвергаются реакциям замещения.

Другие комплексы типа $[VL_2Cl_2]$ отличаются своим цветом (зеленые) и магнитными моментами (~3,2 μ_B), что значительно ниже спинового значения для трех неспаренных электронов; по крайней мере некоторые из этих комплексов представляют собой олигомеры с мостиковыми атомами галогенов. Недавно были получены [40] карбоксилатные производные, например трехъядерный $[V_3(Me_2NCHCHNMe_2)_2(RCOO)_6]$, а также двухъядерный $[V_2(RNCHNR)_4]$ (R = n-MeC_6H_4) [41]. Первое соединение содержит почти линейные цепи из атомов V, объединенных карбоксилатными мостиками, тогда как во втором пáры атомов ванадия, связанных четырьмя мостиковыми лигандами, настолько близки (0,1978 нм), что связь V≡V можно считать тройной (длина одинарной и двойной связей V–V составляет ~0,260 и 0,220 нм соответственно).

Если не принимать во внимание металлоорганические соединения, то степени окисления ниже +2 лучше всего представлены комплексами с трисбидентатными лигандами, содержащими донорные атомы азота, например с 2,2′-бипиридилом. Восстановление с помощью $LiAlH_4$ в ТГФ дает трис(бипиридил)-комплексы, в которых формальная степень окисления ванадия от +2 до –1. Величины магнитных моментов соответствуют низкоспиновым конфигурациям атома металла. Как и в случае аналогичных соединений титана, возможно, их лучше рассматривать как комплексы с восстановленными, т.е. анионными, лигандами.

22.3.7. *Биохимия ванадия* [41а]

Некоторые организмы обладают удивительной способностью аккумулировать ванадий в своей крови. Например, концентрация ванадия в крови морского червя асцидии *Phallusia mammilata* достигает 0,19%, что примерно в миллион раз выше, чем в морской воде, где она обитает. У родственного организма *Ascidia nigra* накопление еще эффектнее: концентрация ванадия в клетках крови достигает 1,45%. Эти клетки содержат также значительное количество серной кислоты (pH ~ 0). Вероятно, асцидия по ошибке аккумулирует ванадат- и поливанадат-ионы вместо фосфатов и полифосфатов (т. 1, с. 492).

Действительно, открытие, что ванадат является потенциальным ингибитором фосфат-распознающей ферментной системы, стимулировало исследования в этой области. Однако его действие, по-видимому, более сложное, чем простая мимикрия фосфатов [42]. Противоопухолевая активность такого комплекса, как $[V(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Cl_2]$ также требует выяснения.

Ванадий содержится в некоторых азотфиксирующих бактериях. Было установлено, что в азотфиксирующих бактериях *Azotobacter* имеются три различные нитрогеназные системы на основе Mo, V и Fe, причем все системы обладают фундаментальным функциональным и структурным подобием [43]. Это открытие стимулировало поиски моделей; так, недавно было получено коричневое соединение V^{-1} — $[Na(thf)]^+[V(dppe)_2(N_2)_2]$ (dppe = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) — восстановлением VCl_3 нафталенидом натрия в присутствии dppe [44]. При подкислении достигается частичная фиксация азота, так как один из трех атомов азота превращается в NH_3.

22.3.8. *Металлоорганические соединения* [45]

Химия металлоорганических соединений элементов этой группы развивалась достаточно медленно, однако за последнее десятилетие резко возрос интерес к этой области науки, прежде всего к химии металлоорганических соединений Nb и Ta. Химия их σ-алкилов или σ-арилов изучена хуже, чем для других элементов, тем не менее были выделены $[V^{III}\{CH(SiMe_3)_2\}_3]$, $[V^{IV}(CH_2SiMe_3)_4]$ и $[V^{V}O(CH_2SiMe_3)_3]$. Вероятность разложения этих соединений, в частности, с выделением алкена, понижается из-за отсутствия β-атомов водорода (с. 266) и громоздкости триметилсилилметильных групп. Такие комплексы, как $[MMe_5(dmpe)]$ (M = Nb, Ta; dmpe = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$), разлагаются самопроизвольно при температуре выше комнатной, и, хотя свободный $TaMe_5$ был выделен, он способен взрываться при комнатной температуре

даже в отсутствие воздуха. Несмотря на это, связь Ta–Me сама по себе достаточно прочная: термодинамические исследования показали, что средняя энергия разрыва связи *D*(Ta–Me) в $TaMe_5$ составляет 261 ± 6 кДж · моль$^{-1}$. Это существенно выше по сравнению, например, со средней энергией разрыва связи *D*(W–CO), равной 178 ± 3 кДж · моль$^{-1}$, в кинетически гораздо более устойчивом $W(CO)_6$. Расширение координационной сферы металла путем введения других лигандов (например, $C_5H_5^-$, галогенидов и фосфинов) часто увеличивает термическую устойчивость.

Восстановление MCl_5 или MCl_3 в атмосфере CO приводит к образованию солей, содержащих ионы $[M(CO)_6]^-$ (M = V, Nb, Ta) [46] с электронной конфигурацией благородного газа. Применение в качестве восстановителя Na, а в качестве растворителя — пиридина или диглима требует высоких температур и давлений, использование же ультразвукового воздействия высокой энергии или Mg/Zn в роли восстановителя позволяет проводить реакцию в менее жестких условиях. Для соли V (но не Nb и Ta) подкисление и экстрация петролейным эфиром дает летучие сине-зеленые пирофорные кристаллы $V(CO)_6$. В отличие от других карбонилов переходных металлов с формально нечетным числом электронов, гексакарбонилванадий не приобретает конфигурацию благородного газа путем димеризации и образования связи M–M. Он мономерен и изоморфен октаэдрическим гексакарбонилам элементов 6-й группы (с. 368), а также вступает в типичные для карбонилов реакции замещения. Уникальность этого соединения ванадия, отличающая его от других простых карбонилов, заключается в его парамагнитных свойствах (магнитный момент при комнатной температуре составляет 1,81 μ_B). Дальнейшее восстановление $[Na(diglyme)_2][M(CO)_6]$ металлическим натрием в жидком NH_3 приводит к образованию сверхвосстановленных 18-электронных частиц $[M(CO)_5]^{3-}$ с атомом M в самой низкой известной формальной степени окисления (–3) [47]. Некоторые подобные соединения чувствительны к удару и температуре, хотя эти свойства частично зависят и от входящего в состав соединения противоиона. Возможен прямой синтез $V(CO)_6$, $V_2(CO)_{12}$ и $M(CO)_n$ (M = V, *n* = 1–5; M = Ta, *n* = 1–6) при конденсации ванадиевых паров с CO в матрице из благородных газов. Аналогично можно получить гексакис(диазот)-производное $[V(N_2)_6]$ (с. 317), которое изоэлектронно и, вероятно, изоструктурно гексакарбонилу.

С циклопентадиенильным лигандом ванадий образует простое «сэндвичевое» соединение «ванадоцен». Темно-фиолетовый $[V(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ является парамагнетиком (3 неспаренных электрона) и очень неустойчив на воздухе. Он вступает в реакции окислительного присоединения, при этом образуются соединения типа $[V(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Cl_n]$ (*n* = 1, 2, 3) и $[V(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2R_2]$, тогда как при взаимодействии с дитиоуксусной кислотой получается темно-коричневый тетрамер $[V_4(\eta^5\text{-}C_5H_5)_4(\mu_3\text{-}S)_4]$ (рис. 22.11) [48]. Четыре атома V^{III} дают восемь электронов для образования шести связей V–V, причем предполагаемый порядок связи 2/3 согласуется с наблюдаемым средним расстоянием V–V (0,2876 нм) и магнитным моментом (2,65 μ_B при комнатной температуре).

Ниобий и тантал не образуют простые, термически устойчивые сэндвичевые соединения. Ниобоцен на самом деле представляет собой димер и гидрид (рис. 22.12,*а*). Однако эти металлы образуют $[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_4]$ (с. 278), в которых два цикла связаны как η^5-, а два других — как η^1-лиганды. Существует много бис(циклопентадиенил)производных типа $[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2X_2]$ и $[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2R_2]$ с координационными полиэдрами в виде псевдотетраэдра (если считать C_5H_5 за один лиганд). Известны также соединения $[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2X_3]$ и $[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2R_3]$.

Интересным примером служит смешанное метил-метиленовое производное бис(циклопентадиенил)тантала(V), получаемое с высоким выходом в результате последовательности реакций

$$[Ta(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Me_3] \xrightarrow{Ph_3C^+BF_4^-} [Ta(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Me_2]^+$$

$$\xrightarrow{+Me_3P=CH_2} [Ta(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CH_3)(=CH_2)]$$

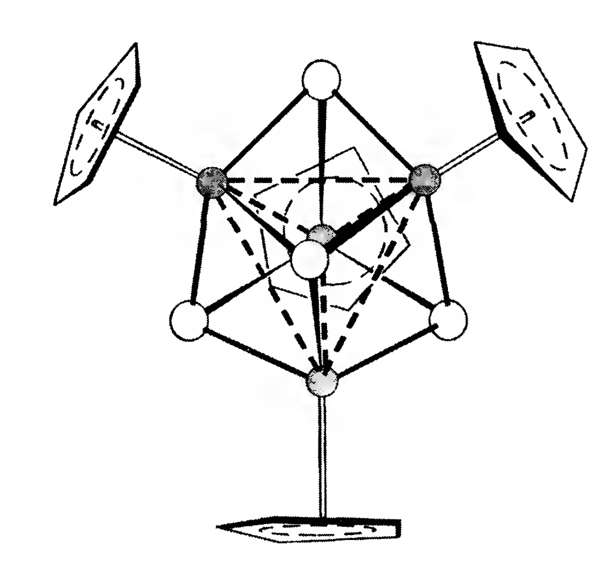


Рис. 22.11. Строение $[V_4(\eta^5\text{-}C_5H_5)_4(\mu_3\text{-}S)_4]$; в центре тетраэдр из атомов V, над каждой гранью которого находится атом S

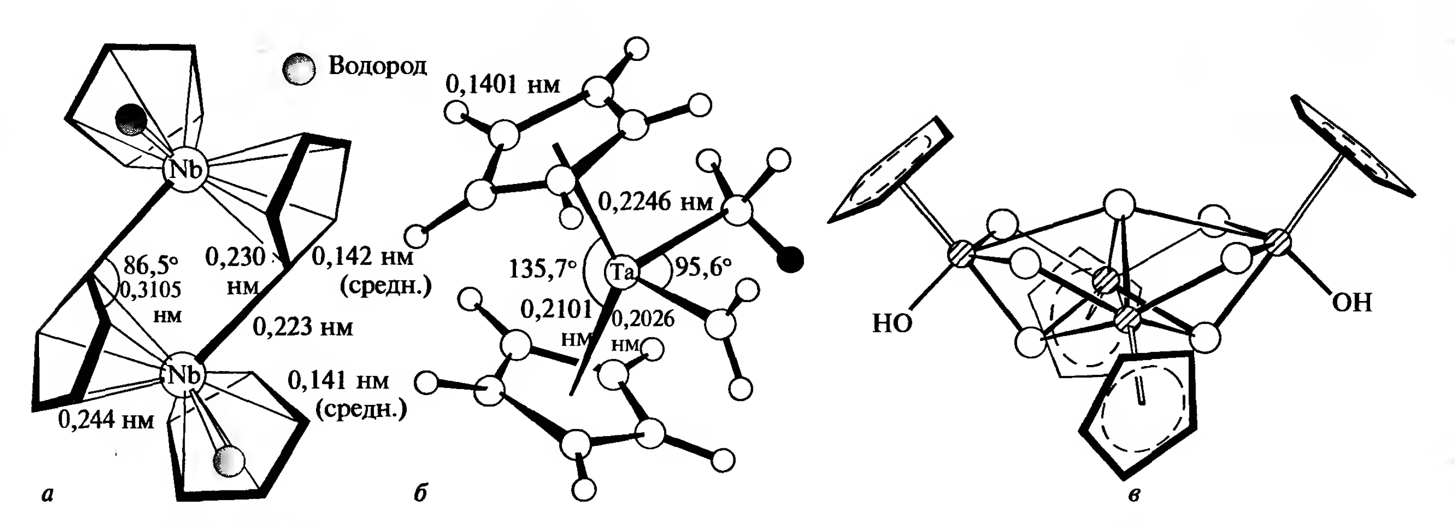


Рис. 22.12. Структура димерного $[Nb(\eta^5\text{-}C_5H_5)H\text{-}\mu\text{-}(\eta^5,\eta^1\text{-}C_5H_4)]_2$ (*a*); диамагнетизм этого соединения согласуется с образованием связи Nb–Nb; каждый из двух мостиковых циклов связан по типу η^5 с одним атомом Nb и по типу η^1 — с другим. Структура $[Ta(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CH_3)(=CH_2)]$ (*б*). Структура $[Ta_4(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_4(\mu_2\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}O)_2(\mu_4\text{-}O)(OH)_2]$ (*в*)

Структура желтовато-коричневого продукта, приведенная на рис. 22.12,*б*, позволяет непосредственно сравнить длины трех связей Ta–C: $Ta{=}CH_2$ 0,203 нм, $Ta\text{–}CH_3$ 0,225 нм и $Ta\text{–}C(C_5H_5)$ 0,216 нм. Следует отметить, что два циклопентадиенильных цикла находятся в заслоненном положении, а группа CH_2 перпендикулярна плоскости C–Ta–C.

Катионные циклопентадиенильные комплексы для этой группы элементов не характерны, хотя недавно были определены структуры некоторых псевдотетраэдрических соединений, в том числе $[Nb^V(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Cl_2]BF_4$ [49] и $[Nb(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2L_2]\cdot(BF_4)_2$ (L = CNMe и NCMe) [50]. Моноциклопентадиенильные или «полусэндвичевые» полиоксокомплексы представляют интерес как растворимые в углеводородах модели оксидных катализаторов. При действии воды на $[Ta(PMe_3)_2(\eta^5\text{-}C_5Me_5)]$ образуется бесцветный $[Ta_4(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_4O_7(OH)_2]$, четырехъядерная центральная часть которого похожа на бабочку (рис. 22.12,*в*) [51].

Химия соединений этих металлов с другими циклическими (не циклопентадиенильными) системами изучена мало. Но поскольку бóльшие по размеру циклы предоставляют больше электронов для связывания, то относительно бедные электронами переходные элементы левой части *d*-блока (см. с. 280) перспективны как объекты для расширения исследований. Удобным способом получения соединений с C_7-циклами служит восстановление $NbCl_4$ с помощью Na/Hg в ТГФ в присутствии циклогептатриена и PMe_3. Некоторые подобные соединения были получены [52], в том числе сине-зеленый 17-электронный комплекс $[Nb^{II}(\eta^7\text{-}C_7H_7)(PMe_3)_2I]$, изоморфный описанному ранее аналогичному комплексу Zr (см. рис. 21.10,*в*).

Литература

1 C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, *Extractive Metallurgy of Vanadium*, Elsevier, Amsterdam, 1992, 689 pp.
2 D.L. Kepert, *The Early Transition Metals*, Chap. 3, V, Nb, Ta, pp. 142–254, Academic Press, London, 1972
3 R.J.H. Clark, Chap. 34, pp. 491–551; D. Brown, Chap. 35, pp. 553–622, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973.
4 J.M. Cocciantelli, P. Gravereau, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **93**, 497–502 (1991).
5 J.K. Burdett, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3103–3113 (1984).
6 M.T. Pope, Iso- and Heteropolyanions, Chap. 38 in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, pp. 1028–1058, Pergamon Press, Oxford, 1987.
7 M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer Verlag, Berlin, 1983, 180 pp.
8 M.T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **30**, 34–48 (1991).
8а Г.М. Максимов, *Успехи химии*, **64**, 480–496 (1995).
8б M.I. Khan, J. Zubieta, *Progr. Inorg. Chem.*, **43**, 1–149 (1995).
9 J.M. Arrieta, *Polyhedron*, **11**, 3045–3068 (1992).
10 V.W. Day, W.G. Klemperer, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5959–5961 (1989).
11 M.I. Khan, Q. Chen, J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 305–306 (1992).
12 V. Soghomonian, Q. Chen, R.C. Haushalter, J. Zubieta, C.J. Connor, *Science*, **259**, 1596–1599 (1993).
13 A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **29**, 926–927 (1990).
14 A. Müller, R. Rohlfing, J. Döring, M. Penk, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **30**, 588–590 (1991).
15 W. Klemperer, T.A. Marquart, O.M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **31**, 49–51 (1992).
16 G.-Q. Huang, S.-W. Zhang, Y.-G. Wei, M.-C. Shao, *Polyhedron*, **12**, 1483–1485 (1993).
17 P. Hagenmuller, Chap. 50 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, pp. 541–605, Pergamon Press, Oxford, 1973.

18 J. Köhler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **572**, 7–17 (1989).
19 J. Köhler, R. Tischtan, A. Simon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 829–832 (1991).
20 M. Geselbracht, T.J. Richardson, A.M. Stacy, *Nature*, **345**, 324–326 (1990).
21 A.T. Harrison, O.W. Haworth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1405–1409 (1986).
22 J. Sola, Y. Do, J.M. Berg, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **24**, 1706–1713 (1985).
23 H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 921–924 (1995).
23a A. Kashta, N. Brnicevic, R.E. McCarley, *Polyhedron*, **10**, 2031–2036 (1991).
24 H. Imoto, S. Hayakawa, N. Morita, T. Saito, *Inorg. Chem.*, **29**, 2007–2014 (1990).
25 A. Simon, F. Stollmaier, D. Gregson, H. Fuess, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 431–434 (1987).
26 H. Imoto, A. Simon, *Inorg. Chem.*, **21**, 308–319 (1982).
27 A. Simon, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 159–183 (1988).
28 H. Schäfer, R. Gerken, L. Zylka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **534**, 209–215 (1986).
29 L.V. Boas, L.G. Pessoa, Vanadium, Chap. 33, pp. 453–583; L.G. Hubert-Pfalzgraf, M. Postel, J.G. Riess, Niobium and Tantalum, Chap. 34, pp. 585–697 in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1987.
30 R.W. Berg, *Coord. Chem. Revs.*, **113**, 1–130 (1992).
31 N.J. Campbell, A.C. Dengel, W.P. Griffith, *Polyhedron*, **8**, 1379–1386 (1989). См. также A. Butler, M.J. Clague, G.E. Meister, *Chem. Revs.*, **94**, 625–638 (1994).
32 K. Tatsumi, Y. Sekiguchi, A. Nakamura, R.E. Cramer, J.J. Rupp, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 86–87 (1986).
33 F. Hills, D.L. Hughes, G.J. Leigh, J.R. Sanders, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 827–829 (1991).
34 Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений.* В 2-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. Т. 2, с. 13–22.
35 G. Christou, D. Heinrich, J.K. Money, J.R. Rambo, J.C. Huffman, K. Folting, *Polyhedron*, **8**, 1723–1727 (1989).
36 F.A. Cotton, M.W. Extine, L.R. Falvello, D.B. Lewis, G.E. Lewis, C.A. Murillo, W. Schwotzer, M. Tomas, J.M. Troup, *Inorg. Chem.*, **25**, 3505–3512 (1986).
37 F.A. Cotton, M.P. Diebold, R. Llusar, W.J. Roth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1276–1278 (1986).
38 J.L. Seela, J.C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1258–1260 (1987).
39 E.B. Kibala, F.A. Cotton, P.A. Kibala, *Polyhedron*, **9**, 1689–1694 (1990).
40 J.J.H. Edema, S. Gambarotto, S. Hao, C. Bensimon, *Inorg. Chem.*, **30**, 2584–2586 (1991).
41 F.A. Cotton, L.M. Daniels, C.A. Murillo, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **31**, 737–738 (1992).
41a H. Sigel, A. Sigel (eds.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 31, Marcel Dekker, New York, 1995, 779 pp.
42 A. Butler, C.J. Carrano, *Coord. Chem. Revs.*, **109**, 61–105 (1991).
43 R.R. Eady, *Adv. Inorg. Chem.*, **36**, 77–102 (1991).
44 D. Rehder, C. Woitha, W. Priebsch, M. Gailus, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 364–365 (1992).
45 M.G. Connelly, Vanadium, Chap. 24, pp. 648–704; J.A. Labinger, Niobium and Tantalum, Chap. 25, pp. 706–782 in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982.
46 S.C. Srivastava, A.K. Shrimal, *Polyhedron*, **7**, 1639–1665 (1988).
47 J.E. Ellis, *Adv. Organometallic Chem.*, **31**, 1–52 (1990).
48 S.A. Duraj, M.T. Andras, B. Richter, *Polyhedron*, **8**, 2763–2767 (1989).
49 K.H. Thiele, W. Kubak, J. Sieler, H. Borrmann, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **587**, 80–90 (1990).
50 M.A.A. De C.T. Carrondo, J. Morais, C.C. Romao, M.J. Romao, *Polyhedron*, **12**, 765–770 (1993).
51 V.C. Gibson, T.P. Kee, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 29–30 (1990).
52 M.L.H. Green, P. Mountford, P. Scott, V.S.B. Mtetwa, *Polyhedron*, **10**, 389–392 (1991); *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 314–315 (1992).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	**24 Cr**	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	**42 Mo**	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	**74 W**	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

23 Хром, молибден и вольфрам

23.1. Введение

Хром, молибден и вольфрам были открыты в течение двух десятилетий в конце XVIII в. В 1778 г. выдающийся шведский химик К. Шееле выделил оксид нового элемента из минерала молибденита (MoS_2), тем самым доказав, что этот минерал отличается от графита, которому, как ранее считали, он идентичен. Спустя три-четыре года П. Гьельм выделил металлический молибден при нагревании оксида с древесным углем. Название элемента происходит от греческого названия свинца (μολυβδος); слово пришло из древних времен: так тогда называли любой мягкий черный минерал, которым можно было писать (графит также называли «плюмбаго» и «черный свинец»).

В 1781 г. Шееле и независимо Т. Бергман выделили еще один новый оксид из минерала, ныне известного как шеелит ($CaWO_4$). В то время этот минерал называли «*tung sten*», что в переводе со шведского значит «тяжелый камень». Спустя два года в Испании братья X. и Ф. д'Элуяры показали, что тот же самый оксид входит в состав минерала вольфрамита; они же выделили металл восстановлением при нагревании этого оксида с древесным углем. Название «вольфрам», от которого произошел символ элемента W, широко применяемое в немецкой литературе, рекомендовано ИЮПАК, однако разрешено к применению и альтернативное название «tungsten», используемое в основном в англоязычных странах.

И, наконец, в 1797 г. француз Л. Воклен обнаружил оксид еще одного нового элемента в минерале из Сибири, известном сейчас как крокоит ($PbCrO_4$). В следующем году он выделил металл восстановлением углем. Металл назвали хромом (от греч. χρωμα — цвет) из-за разнообразия цветов его соединений.

Со времени открытия эти металлы и их соединения приобрели важнейшее значение во многих областях промышленности. В последние годы молибдену, который стал использоваться в качестве биологически активного компонента, уделяется большое внимание, особенно из-за способности участвовать в связывании азота (с. 366).

23.2. Элементы

23.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Содержание хрома (0,0122%) в земной коре сравнимо с содержанием ванадия (0,0136%) и хлора (0,0126%), но молибден и вольфрам (оба $\sim 1{,}2 \cdot 10^{-4}\%$) гораздо более редкие (Но — $1{,}4 \cdot 10^{-4}\%$, Tb — $1{,}2 \cdot 10^{-4}\%$), и концентрация металла в их рудах низкая. Промышленное значение для получения хрома имеет только хромит $FeCr_2O_4$, который добывают в основном в Южной Африке (~96% разведанных запасов), а также на территории бывшего СССР и на Филиппинах. Более бедные минералы — крокоит $PbCrO_4$ и хромовая охра Cr_2O_3. Окраска драгоценных камней изумруда и рубина обусловлена присутствием следовых количеств хрома (т. 1, с. 110, 231).

Наиболее важная руда молибдена — молибденит (MoS_2), главные разведанные запасы которого находятся в Колорадо (США); этот минерал найден также в Канаде и Чили. Меньшее значение имеют вульфенит $PbMoO_4$ и повеллит $Ca(Mo,W)CrO_4$.

Вольфрам встречается в виде вольфраматов шеелита $CaWO_4$ и вольфрамита $(Fe,Mn)WO_4$, обнаруженных в Китае (предположительно 75% мировых запасов), на территории бывшего СССР, в Корее, Австрии и Португалии.

23.2.2. Получение металлов и их применение

Хром производят в виде двух продуктов [1].

1. Феррохром получают восстановлением хромита коксом в электрической печи. Феррохром с низким содержанием углерода может быть получен с использованием в качестве восстановителя ферросилиция (т. 1, с. 311) вместо кокса. Этот сплав железа и хрома используется в качестве легирующей добавки при производстве твердых и нержавеющих сталей.
2. Металлический хром получают восстановлением Cr_2O_3. Для получения последнего хромит окисляют на воздухе в расплаве щелочи, что приводит к образованию хромата натрия Na_2CrO_4, который далее выщелачивается водой, осаждается и восстанавливается углеродом до оксида хрома(III). Оксид может быть восстановлен алюминием (алюминотермия) или кремнием:

$$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Cr + Al_2O_3$$

$$2Cr_2O_3 + 3Si \longrightarrow 4Cr + 3SiO_2$$

Металлический хром, получаемый таким способом, в основном применяется в производстве сплавов, не содержащих железа. Использование чистого хрома ограничено его низкой ковкостью при обычных температурах.

Из Cr_2O_3 готовят растворением в серной кислоте электролит, который используется при получении хромированных покрытий для защитных и декоративных целей.

Хромат натрия, получаемый как полупродукт в производстве металла, служит исходным сырьем для синтеза практически всех промышленно важных реактивов хрома. Мировая добыча хромитовых руд достигла 12 млн т в 1995 г.

Молибден получают и как основной продукт, но преимущественно как побочный продукт при производстве меди. В обоих случаях MoS_2 отделяют флотацией, а затем подвергают окислительному обжигу для образования MoO_3. Производство нержавеющей стали и быстрорежущих инструментов потребляет ~85% молибдена; для этих целей может быть использован непосредственно MoO_3 или ферромолибден, получаемый из него алюминотермией. Для очистки MoO_3 его растворяют в водном растворе аммиака и кристаллизуют в виде молибдата аммония (или как димолибдат $(NH_4)_2[Mo_2O_7]$, или как парамолибдат $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]\cdot 4H_2O$ в зависимости от условий кристаллизации), который служит сырьем для производства реактивов молибдена. Чистый молибден имеет важное значение как катализатор ряда нефтехимических процессов и как материал для электродов. Его получают восстановлением молибдата аммония водородом. В 1995 г. мировая добыча молибденовых руд была эквивалентна 130 000 т чистого Mo.

Выделение вольфрама проводят с образованием «вольфрамовой кислоты» (водного WO_3), но способ получения зависит от используемой руды. После измельчения и концентрирования руды процесс ведут по одному из следующих вариантов.

1. Вольфрамит переводят в растворимый щелочной вольфрамат либо сплавлением с NaOH и выщелачиванием охлажденного продукта водой, либо подвергая его длительному кипячению в водном растворе щелочи; последующее подкисление соляной кислотой приводит к осаждению вольфрамовой кислоты.
2. Шеелит превращают в нерастворимую вольфрамовую кислоту путем прямой обработки соляной кислотой и отделения от растворимых солей других металлов.

Вольфрамовую кислоту затем прокаливают до образования WO_3, который восстанавливают до металла нагреванием с водородом при 850 °C. Половина получаемого вольфрама используется в виде карбида WC — чрезвычайно твердого и износостойкого материала, применяемого для изготовления режущих инструментов. Другая важная область применения вольфрама — получение многочисленных термостойких сплавов, однако самое важное применение *чистый* металл находит в качестве нити электрических ламп. В этой роли он не был превзойден ни одним материалом с начала своего использования в 1908 г. В 1995 г. мировая добыча вольфрамовых руд достигла 31 000 т (в пересчете на металл).

И молибден, и вольфрам сначала получают в виде порошков, и, поскольку плавка из-за высоких температур плавления невыгодна, их превращают в слитки сжатием и спеканием в токе водорода при высоких температурах.

23.2.3. Свойства элементов и простых веществ

Как видно из табл. 23.1, в которой обобщены основные свойства элементов 6-й группы и их простых веществ, каждый из этих элементов имеет

Таблица 23.1. Свойства элементов 6-й группы и простых веществ

Свойство		Cr	Mo	W
Атомный номер		24	42	74
Число природных изотопов		4	7	5
Атомная масса		51,9961(6)	95,94(1)	183,84(1)
Электронная конфигурация		$[Ar]3d^54s^1$	$[Kr]4d^55s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^46s^2$
Электроотрицательность		1,6	1,8	1,7
Металлический радиус (КЧ 12), нм		0,128	0,139	0,139
Ионный радиус (КЧ 6), нм	VI	0,044	0,059	0,060
	V	0,049	0,061	0,062
	IV	0,055	0,065	0,066
	III	0,0615	0,069	–
	II [a)]	0,073 (ls), 0,080 (hs)	–	–
Т. пл., °C		1900	1620	3422
Т. кип., °C		2690	4650	(5500)
$\Delta H^{\circ}_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$		21(±2)	28(±3)	(35)
$\Delta H^{\circ}_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$		342(±6)	590(±21)	824(±21)
$\Delta H^{\circ}_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$		397(±3)	664(±13)	849(±13)
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$		7,14	10,28	19,3
Удельное электрическое сопротивление (20 °C), мкОм · см		13	~5	~5

[a)] Радиус зависит от того, является ли Cr(II) низкоспиновым (ls) или высокоспиновым (hs).

несколько природных изотопов, что ограничивает точность определения их атомных масс, особенно для Mo и W.

Все элементы имеют типичную металлическую структуру (объемноцентрированную кубическую решетку); в виде слитков они характеризуются серебристым блеском и в чистом виде достаточно мягкие.

В то же время наиболее характерная черта, по крайней мере для Mo и W, — тугоплавкость: у вольфрама самая высокая температура плавления из всех металлов (точнее, из всех элементов, кроме углерода). По этой причине Mo и W получают методом порошковой металлургии, и, как следствие, многие объемные физические свойства зависят в значительной степени от механической предыстории образца.

Как и в предыдущих группах переходных металлов, тугоплавкость и относительная устойчивость соединений элементов в различных степенях окисления могут быть объяснены ролью электронов $(n-1)d$-подуровня. По сравнению с ванадием у хрома ниже температуры плавления, кипения и энтальпия атомизации. Причина в том, что $3d$-электроны начинают входить в инертную электронную оболочку атома, поэтому они не так легко делокализуются при образовании металлических связей. Этим же обусловлен и тот факт, что наиболее устойчивыми становятся соединения элементов в более низкой степени окисления (+3), а соединения хрома(VI) — сильные окислители:

$$^1/_2Cr_2O_7^{2-} + 7H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3^1/_2H_2O,$$

$$E^{\circ} = 1{,}33\ В$$

Соединения самого тяжелого элемента группы вольфрама в степени окисления, равной номеру группы, труднее поддаются восстановлению; очевидно, это последний элемент в третьем ряду переходных элементов, у которого все $5d$-электроны участвуют в образовании металлической связи.

23.2.4. Химические свойства

При комнатной температуре все три элемента устойчивы к воздействию воздуха, поэтому хром так широко используется для защиты других, более активных металлов. Металлы 6-й группы становятся более реакционноспособными при высокой температуре, реагируя со многими неметаллами с образованием фаз внедрения и нестехиометрических продуктов. Хром легче, чем молибден или вольфрам, поддается воздействию кислот, хотя его активность зависит от чистоты металла, и его легко можно пассивировать. Хром легко растворяется в разбавленной HCl, однако если он очень чистый, то устойчив к воздействию разбавленной H_2SO_4.

Таблица 23.2. Степени окисления и стереохимия соединений хрома, молибдена и вольфрама

Степень окисления	КЧ	Стереохимия	Cr	Mo/W
−4	4	Тетраэдр	$[Cr(CO)_4]^{4-}$	$[M(CO)_4]^{4-}$
−2 (d^8)	5	Тригональная бипирамида(?)	$[Cr(CO)_5]^{2-}$	$[M(CO)_5]^{2-}$
−1 (d^7)	6	Октаэдр	$[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$	$[M_2(CO)_{10}]^{2-}$
0 (d^6)	6	Октаэдр	$[Cr(bipy)_3]$	$[M(CO)_6]$
	9	–	$[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_3]$	–
	12	–	$[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]$	–
1 (d^5)	6	Октаэдр	$[Cr(CNR)_6]^{1+}$	$[MoCl(N_2)(diphos)_2]$
	8	–	–	$[Mo(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3]$
	11	–	–	$[Mo(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^6\text{-}C_6H_6)]$
	12	–	–	$[Mo(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]^+$
2 (d^4)	4	Тетраэдр	$[CrI_2(OPPh_3)_2]$	–
	4	Плоский квадрат	$[Cr(acac)_2]$	–
	5	Тригональная бипирамида	$[CrBr\{N(C_2H_4NMe_2)_3\}]^+$	–
		Квадратная пирамида	–	$[Mo_2Cl_8]^{4-}$, $[W_2Me_8]^{4-}$
	6	Октаэдр	$[Cr(en)_3]^{2+}$	$[M(diars)_2I_2]$
	7	Одношапочная тригональная призма	$[Cr(CO)_2(diars)_2X]^+$	$[Mo(CNR)_7]^{2+}$ [а]
		Пентагональная бипирамида	–	$[MoH(\eta^2\text{-}O_2CCF_3)\{P(OMe)_3\}_4]$
	8	–	$[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)Cl(NO)_2]$	–
	9	–	–	$[W(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3Cl]$, кластеры M_6Cl_{12}
	10	–	$[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$	–
3 (d^3)	3	Плоская	$[Cr(NPr_2)_3]$	–
	4	Тетраэдр	$[CrCl_4]^-$	$[(RO)_3Mo{\equiv}Mo(OR)_3]$, $[(R_2N)_3W{\equiv}W(NR_2)_3]$
	5	Тригональная бипирамида	$[CrCl_3(NMe_3)_2]$	–
	6	Октаэдр	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	$[M_2Cl_9]^{3-}$
	7	?	–	$[WBr_2(CO)_3(diars)]^+$
	8	Додекаэдр(?)	–	$[Mo(CN)_7(H_2O)]^{4-}$
	8 или 12	–	–	$[Mo(\eta^1\text{-}C_5H_5)(\eta^x\text{-}C_5H_5)_2(NO)]$, x = 3 или 5
4 (d^2)	4	Тетраэдр	$[Cr(OBu^t)_4]$	$[Mo(NMe_2)_4]$
	6	Октаэдр	$[CrF_6]^{2-}$	$[MCl_6]^{2-}$
		Тригональная призма	–	MS_2
	8	Додекаэдр	$[CrH_4(dmpe)_2]$ [б]	$[M(CN)_8]^{4-}$
		Квадратная антипризма(?)	–	$[Mo(S_2CNMe_2)_4]$, $[M(C_5H_4NCOO)_4]$ [в]
	12	–	–	$[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2X_2]$
5 (d^1)	4	Тетраэдр	$[CrO_4]^{3-}$	–
	5	Квадратная пирамида	$[CrOCl_4]^-$	–
		Тригональная бипирамида	CrF_5(газ)	$MoCl_5$(газ)
	6	Октаэдр	$[CrOCl_5]^{2-}$	$[MF_6]^-$
	8	Додекаэдр	$[Cr(O_2)_4]^{3-}$	$[M(CN)_8]^{3-}$
	13	–	–	$[W(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2H_3]$
6 (d^0)	4	Тетраэдр	$[CrO_4]^{2-}$	$[MO_4]^{2-}$
	5	?	–	$[MOX_4]$
		Квадратная пирамида	–	$[W({\equiv}CCMe_3)({=}CHCMe_3)\cdot(CH_2CMe_3)\{(PMe_2CH_2\text{–})_2\}]$
	6	Октаэдр	CrF_6	$\{MO_6\}$ в полиметаллатах
		Тригональная призма	–	$[M(S_2C_2H_2)_3]$
	7	Пентагональная бипирамида	–	$[WOCl_4(diars)]$
	8	?	–	$[MF_8]^{2-}$
	9	Трехшапочная тригональная призма (C_{2v})	–	$[WH_6(PPhPr^i_2)_3]$

[а] Строение этих комплексов неправильное, его можно описать как 4 : 3 (C_s) «стул для пианино», получается при небольшом искажении одношапочной тригональной призмы (C_{2v})

[б] dmpe — 1,2-бис(диметилфосфино)этан $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$;

[в] $C_5H_4NCOO^-$ — пиколинат-ион.

Азотная кислота (как разбавленная, так и концентрированная) и царская водка пассивируют его по невыясненным до конца причинам. В присутствии окислителей, например KNO_3 или $KClO_3$, щелочные расплавы быстро реагируют с металлами с образованием MO_4^{2-}.

Как и в предыдущих группах переходных металлов, два более тяжелых элемента очень похожи и проявляют заметные различия с более легким элементом. Это выражается прежде всего в относительной устойчивости соединений в разных степенях окисления, которые известны все от +6 до −2.

Об устойчивости степени окисления +6, равной номеру группы, уже говорилось выше. Можно добавить, что, хотя хром(VI) и образует полиоксоанионы, это лишь бледная тень многообразия полиоксоанионов полимолибдатов и поливольфраматов (с. 343). Степени окисления +5 и +4 у хрома представлены в основном неустойчивыми промежуточными продуктами. Степень окисления +3 дает наиболее устойчивые соединения, причем симметричная конфигурация t_{2g}^3 порождает координационную химию, которую по разнообразию превосходит только координационная химия кобальта(III). Хром(II) — сильный восстановитель ($E^\circ(Cr^{3+}/Cr^{2+}) = -0{,}41$ В), однако он все же демонстрирует обширную химию катионов. Напротив, химия молибдена и вольфрама в степенях окисления от +5 до +2 представлена в основном кластерами и соединениями с кратными связями, которым (особенно для Mo) в последние годы посвящено большое число публикаций. Причина не только в необычных химических свойствах этих веществ; рост интереса связан с ролью молибдена в биологических процессах и с его применением в качестве катализатора в процессе гидрогенизационной очистки нефти от серосодержащих веществ. В еще более низких степенях окисления, как в соединениях с π-акцепторными лигандами, три металла весьма похожи.

В табл. 23.2 перечислены степени окисления элементов и приведены примеры соответствующих соединений. Могут быть достигнуты координационные числа вплоть до 12, но КЧ выше 7 (для хрома) и 9 (для Mo и W) обусловлены присутствием пероксо-лиганда или π-связанных ароматических циклов типа η^5-$C_5H_5^-$ или η^6-C_6H_6.

23.3. Соединения хрома, молибдена и вольфрама [2, 3, 3а]

Бинарные бориды (т. 1, с. 145), карбиды (т. 1, с. 282) и нитриды (т. 1, с. 418) уже были рассмотрены. Следует отметить, что атом хрома слишком мал, чтобы углерод легко внедрялся в его решетку, поэтому карбид хрома химически более активен, чем карбиды его предшественников. Из гидридов известен лишь CrH, что соответствует общей закономерности в этой части периодической системы, согласно которой гидриды становятся менее устойчивыми при движении вдоль блока *d*-элементов и вниз по группам.

23.3.1. Оксиды [2, 4]

Главные оксиды, образуемые элементами этой группы, перечислены в табл. 23.3. Как и следовало ожидать для такого маленького катиона, CrO_3 проявляет сильные кислотные свойства и является существенно ковалентным оксидом с температурой плавления лишь 197 °С. Его темно-красные кристаллы состоят из цепочек тетраэдров CrO_4, соединенных вершинами. Его обычно называют «хромовой кислотой» и получают добавлением концентрированной серной кислоты к насыщенному водному раствору дихромата; его сильные окислительные свойства находят широкое применение в органической химии. CrO_3 плавится с частичным разложением, а при нагревании выше 220–250 °С теряет кислород, образуя ряд низших оксидов вплоть до зеленого Cr_2O_3.

Подобно аналогичным оксидам Ti, V и Fe Cr_2O_3 имеет структуру корунда (т. 1, с. 232) и находит широкое применение в качестве зеленого красителя. Он обладает полупроводниковыми и антиферромагнитными свойствами при температуре ниже 35 °С. Cr_2O_3 — наиболее устойчивый оксид хрома.

Таблица 23.3. Оксиды элементов 6-й группы

Степень окисления	+6	Промежуточные	+4	+3
Cr	CrO_3	Cr_3O_8, Cr_2O_5, Cr_5O_{12} и т.д.	CrO_2	Cr_2O_3
Mo	MoO_3	Mo_9O_{26}, Mo_8O_{23}, Mo_5O_{14}, $Mo_{17}O_{47}$, Mo_4O_{11}	MoO_2	–
W	WO_3	$W_{49}O_{119}$, $W_{50}O_{148}$, $W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$	WO_2	–

Он образуется в качестве конечного продукта при горении металла, хотя более удобно получать его нагреванием дихромата аммония:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$ [1)]

Полученный таким сухим методом Cr_2O_3 часто химически инертен. Однако осаждающийся из растворов хрома(III) водный оксид (или «гидроксид») амфотерен. Он легко растворяется в водных растворах кислот, демонстрируя разнообразную химию катионов на основе иона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, и в щелочах с образованием сложных сильно гидролизуемых хроматов(III) («хромитов»).

Третий важный оксид хрома — черно-коричневый CrO_2, промежуточный продукт разложения CrO_3 до Cr_2O_3. CrO_2 имеет структуру рутила (с. 299). Он обладает металлической проводимостью, а ферромагнитные свойства обусловливают его промышленное применение в производстве магнитных пленок для записи. Считают, что такие пленки обладают лучшим разрешением и чувствительностью, чем пленки на основе оксида железа. Были идентифицированы и другие более или менее устойчивые фазы, состав которых варьируется между CrO_2 и CrO_3, но они не имеют особого значения.

Триоксиды молибдена и вольфрама отличаются от CrO_3 тем, что, хотя проявляют кислотные свойства и растворяются в водных растворах щелочей с образованием солей ионов MO_4^{2-}, они нерастворимы в воде и не проявляют окислительных свойств, являясь конечными продуктами горения металлов.

Температуры плавления MoO_3 и WO_3 равны 795 и 1473 °С соответственно (т.е. гораздо выше температуры плавления CrO_3), их кристаллические структуры также отличаются. Белый MoO_3 имеет необычную слоистую структуру, состоящую из искаженных октаэдров MoO_6, в то время как желтый WO_3 (подобно ReO_3, см. с. 379) обладает трехмерной структурой, которая построена из соединенных через общие вершины октаэдров WO_6. WO_3 встречается по меньшей мере в семи полиморфных модификациях. Он уникален в том отношении, что единственный из известных оксидов всех элементов претерпевает многочисленные кристаллографические переходы при температурах, близких к комнатной. Так, моноклинная фаза типа ReO_3 (форма, близкая к кубической, с некоторыми искажениями из-за взаимодействий W–W) переходит в сегнетоэлектрическую моноклинную фазу при охлаждении до –43 °С и в другую моноклинную модификацию при температуре выше +20 °С; дальнейший переход в ромбическую фазу происходит при 325 °С и затем в ряд тетрагональных фаз — при 725, 900 и 1225 °С.

Если MoO_3 или WO_3 нагревать в вакууме или с порошком металла, происходит восстановление до MoO_2 с искаженной структурой рутила (с. 299). Между этими двумя оксидами существует ряд интенсивно окрашенных фаз (обычно фиолетового или синего цвета), структура которых вызывала большой интерес в течении многих лет [5]. В результате пионерских исследований шведского химика А. Магнели в конце 1940-х гг. стало ясно, что эти вещества включают большое число фаз с различной и строго определенной стехиометрией — Mo_4O_{11}, $Mo_{17}O_{47}$, Mo_8O_{23}, $W_{18}O_{49}$ и $W_{20}O_{58}$ (ранее полагали, что они состоят из сравнительно небольшого числа фаз с существенными отклонениями от стехиометрии). По мере удаления атомов кислорода можно выделить целый ряд фаз состава M_nO_{3n-1}, промежуточных между структурой MO_3, состоящей из октаэдров MO_6 с общими вершинами, и структурой рутила, образованной октаэдрами MO_6 с общими ребрами. Эти структуры получаются, когда блоки из соединенных вершинами октаэдров сдвигаются таким образом, чтобы получились общие ребра с октаэдрами аналогичных соседних блоков. Это явление кристаллографического сдвига, который происходит упорядоченным образом по всему объему твердого тела [6]. Ситуация еще усложняется из-за образования структур, включающих 7- и 4-координационные атомы металла наряду с преобладающими 6-координационными. Причины образования этих промежуточных фаз остаются до конца не понятыми; следует отметить, что, хотя «нестехиометрические» соотношения M : O подразумевают соединения со смешанной валентностью, преимущественно металлическая проводимость фаз указывает на то, что электроны, высвобождаемые по мере удаления кислорода, на самом деле делокализованы в пределах зоны проводимости, охватывающей всю решетку.

Восстановление раствора молибдата(VI) (или суспензии MoO_3) в воде или кислоте рядом реагентов, включая Sn^{II}, SO_2, N_2H_4, Cu или Sn в кислой среде, приводит к получению продуктов интенсивно-синего цвета, иногда нестойких и, возможно, коллоидных. Достаточно расплывчато их называют «молибденовые сини». Оказалось, что это разновидности системы оксид — гидроксид со

[1)] В 1986 г. в Огайо первичная сушка дихромата в вакуумном сушильном барабане привела к мощному взрыву. Причина взрыва осталась невыясненной; одно из возможных объяснений — присутствие органических примесей.

смешанной валентностью, образующие ряд соединений между $Mo^{VI}O_3$ и $Mo^{V}O(OH)_3$, однако точное объяснение их цвета отсутствует. Их образование можно использовать в качестве высокочувствительного теста на присутствие восстановителей. Поведение вольфрама полностью аналогично поведению молибдена и, как будет показано, восстановление гетерополианионов этих металлов приводит к получению одинаково окрашенных продуктов, которые (в отличие от упомянутых выше «синей») называют «гетерополисини» (хотя это различие не всегда фиксируется).

Диоксиды молибдена (фиолетовый) и вольфрама (коричневый) — это конечные оксидные продукты восстановления триоксидов водородом. Их структура типа рутила достаточна искажена, чтобы сделать возможным образование связей M–M, а также существование металлической проводимости и диамагнетизма. Сильное нагревание приводит к диспропорционированию:

$$3MO_2 \longrightarrow M + 2MO_3$$

Оксидные фазы со степенью окисления ниже, чем в MO_2, не обнаружены, однако желтый «гидроксид», осаждаемый щелочью из водного раствора хрома(II), спонтанно выделяет H_2 и образует соединение хрома(III) неизвестного состава. Сульфиды, селениды и теллуриды этих трех металлов рассмотрены на с. 350.

23.3.2. Изополиметаллаты [4, 7, 8, 9, 9а]

Подкисление водных растворов желтого тетраэдрического хромат-иона CrO_4^{2-} порождает ряд подвижных равновесий, включая образование оранжево-красного дихромат-иона $Cr_2O_7^{2-}$:

$$HCrO_4^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H^+$$

$$H_2CrO_4 \rightleftharpoons HCrO_4^- + H^+$$

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^-$$

$$HCr_2O_7^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H^+$$

$$H_2Cr_2O_7 \rightleftharpoons HCr_2O_7^- + H^+$$

Однако расчет констант равновесия (см. например, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, p. 699) показал, что концентрация $HCrO_4^-$ намного ниже предполагаемой ранее, причем ион не удалось обнаружить методами спектроскопии КР и спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях [9б]. Вследствие подвижности этих равновесий добавление катионов Ag^I, Ba^{II} или Pb^{II} к водным растворам дихромата вызывает его мгновенное осаждение в виде нерастворимых хроматов, а не в виде более растворимых дихроматов. Дальнейшая полимеризация дихромат-ионов, по-видимому, ограничена образованием три- и тетрахроматов ($Cr_3O_{10}^{2-}$ и $Cr_4O_{13}^{2-}$), которые могут кристаллизоваться в виде солей щелочных металлов из очень кислых растворов. Эти анионы подобно дихромат-иону образуются при соединении тетраэдров CrO_4 через вершины с углом Cr–O–Cr приблизительно 120° (рис. 23.1). Простота такой анионной полимеризации хрома по сравнению с полимеризацией элементов предыдущих групп и более тяжелых элементов 6-й группы, возможно, объясняется малым размером Cr^{VI}, что, очевидно, обусловливает тетраэдрическую, а не октаэдрическую координацию с кислородом и в то же время благоприятствует образованию двойных связей Cr–O, тем самым препятствуя объединению тетраэдров CrO_4 через общие атомы кислорода.

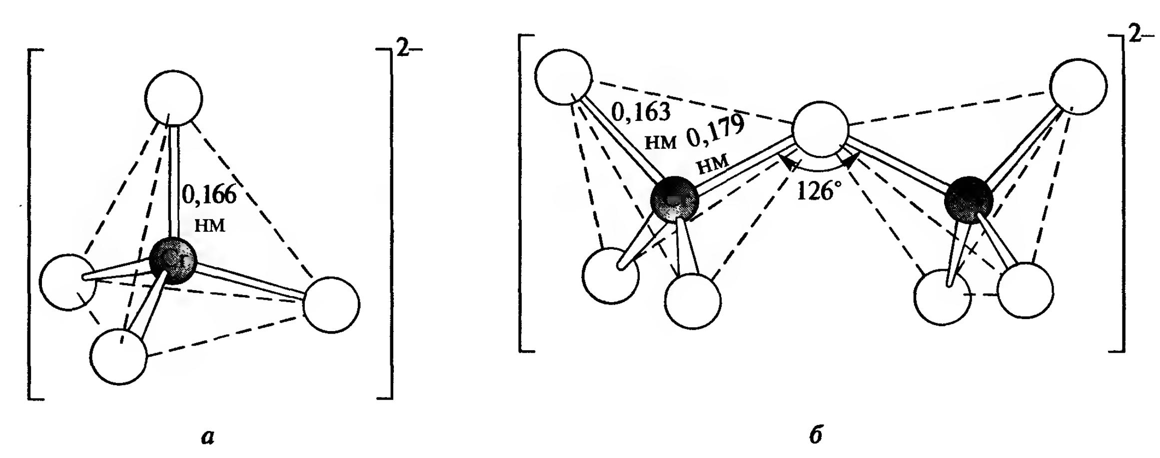


Рис. 23.1. Строение ионов CrO_4^{2-} (*а*) и $Cr_2O_7^{2-}$ (*б*)

Дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, получаемый из хромата, с промышленной точки зрения, самое важное соединение хрома. Из него получают целый ряд красителей, используемых при производстве красок, чернил, резины, керамики; кроме того, из него получают множество других хроматов, применяемых в качестве ингибиторов коррозии, фунгицидов и т.д. Он также служит окислителем во многих органических реакциях; аналогичным образом подкисленные растворы дихромата используются в качестве сильных окислителей в волюметрическом анализе:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

$$E^\circ = 1{,}33 \text{ В}$$

Предпочтение в этом случае отдается соли калия ($K_2Cr_2O_7$), поскольку в отличие от соли натрия она не гигроскопична и поэтому может использоваться в качестве исходного стандарта.

Полимеризация подкисленных растворов молибдена(VI) или вольфрама(VI) приводит к образованию наиболее сложных из всех полианионных систем, и хотя систему с вольфрамом изучали особенно интенсивно, по-видимому, она все еще наименее понятна. Главная трудность связана с изучением таких равновесий (и упомянутых при обсуждении изополианионов элементов 5-й группы, с. 320). Необходимо также признать, что, хотя наблюдаемые структуры индивидуальных полианионов объяснимы, часто трудно понять причины, по которым при данных условиях предпочтительна определенная степень агрегации или конкретная структура.

При растворении триоксидов молибдена и вольфрама в водном растворе щелочи в растворе содержатся тетраэдрические ионы MO_4^{2-}; из таких растворов могут кристаллизоваться простые (или «нормальные») молибдаты и вольфраматы типа Na_2MO_4. Из очень кислых растворов можно получить желтый осадок «молибденовой кислоты» ($MoO_3 \cdot 2H_2O$) или белый осадок «вольфрамовой кислоты» ($WO_3 \cdot 2H_2O$), которые при нагревании превращаются в моногидраты. При промежуточных значениях pH происходит полимеризация, и могут кристаллизоваться соли [10], анионы которых построены из октаэдров MO_6. Несколько подробных описаний препаративных методов можно найти в книге [10]. Для изучения этих частиц и объяснения сложности их структуры был использован ряд физических методов [7]. Исследование солей ионов щелочных и щелочноземельных металлов (или аммония), особенно методом рентгеноструктурного анализа, составляет основу классических исследований изополимолибдатов и -вольфраматов в твердом состоянии. Современные методики ЯМР (особенно импульсные с преобразованием Фурье) все чаще применяются для изучения самих растворов. И даже в этом случае структуру иона, обнаруженную в твердом состоянии, с большим трудом удавалось подтвердить в растворе.

Между системами молибдена и вольфрама существуют важные отличия. В водных растворах равновесие между различными молибденовыми частицами устанавливается за несколько минут, тогда как в случае вольфрама для этого может потребоваться несколько недель. Выяснилось также, что, в то время как основной единицей большинства изополимолибдатов является октаэдр MO_6 с парой концевых *цис*-атомов кислорода, для изополивольфраматов типичен октаэдр MO_6 только с одним концевым атомом кислорода. Поэтому изополимолибдаты и изополивольфраматы следует рассматривать отдельно.

Несомненно, первый важный полианион, образующийся при снижении pH водного раствора молибдата ниже 6, — это гептамолибдат $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, традиционно известный как парамолибдат:

$$7[MoO_4]^{2-} + 8H^+ \rightleftharpoons [Mo_7O_{24}]^{6-} + 4H_2O$$

Он может кристаллизоваться из водного раствора; так, при добавлении диэтилентриамина был получен [11] $(H_3dien)_2[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ в виде двух полиморфных модификаций. Обе содержат дискретные ионы $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, но отличаются способом их упаковки в кристаллах.

Оказалось, что образуются также анионы, содержащие 8 и, возможно, 16–18 атомов молибдена, пока при повышении кислотности не осаждается водный оксид. Из приведенного выше уравнения видно, что для конденсации полиэдров MoO_4 с образованием таких больших полианионов необходимо большое количество сильной кислоты для связывания избытка атомов кислорода в виде молекул воды. Точное поддержание кислотности, концентрации и температуры, часто в сочетании с медленной кристаллизацией, может приводить к образованию твердых веществ, содержащих множество других ионов, не присутствующих в растворе. Смеси разнообразны, среди подробно описанных дискретных частиц можно назвать димолибдат $[Mo_2O_7]^{2-}$, гексамолибдат $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ и октамолибдат $[Mo_8O_{26}]^{4-}$, у которого существуют α- и β-изомеры. Последний обычно образуется из водных растворов, а для получения первого применяют крупные катионы или неводные растворители.

Было выдвинуто предположение, что в равновесии $\alpha \rightleftharpoons \beta$ существует промежуточная третья (γ) координационно ненасыщенная форма, содержащая два 5-координированных атома молибдена. Эта форма была выделена [12] в виде соли $[Me_3N(CH_2)_6NMe_3]_2[Mo_8O_{26}] \cdot 2H_2O$. Стабилизация γ-формы возможна также при достижении октаэдрической координации 5-координированных атомов молибдена с помощью лигандов типа пиридина или пиразола [13]. На рис. 23.2 показано строение этих ионов; видно, что основные структурные фрагменты — октаэдры MoO_6, соединенные общими вершинами или ребрами, но не гранями. Тетраэдры MoO_4 также входят в состав $[Mo_2O_7^{2-}]_n$ и некоторых других ионов. Структура иона $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$, одного из более крупных изополианионов (см. дополнение 23.1), состоит преимущественно из октаэдров MoO_6, но включает также (единственный случай среди изополимолибдатов) и пентагональные бипирамиды MoO_7.

Наиболее важные формы, получаемые при повышении кислотности растворов нормального вольфрамата, — паравольфраматы; только они и были известны до середины 1940-х гг. Обычно они менее растворимы, чем нормальные вольфраматы, и могут быть закристаллизованы в течение нескольких дней. Дальнейшее подкисление приводит к образованию метавольфраматов, которые значительно лучше растворимы, но кристаллизуются либо при стоянии в течение нескольких месяцев, либо при продолжительном нагревании раствора. По-видимому, сравнительно быстрая конденсация приводит к образованию относительно растворимых форм, которые затем очень медленно конденсируются с образованием менее растворимых форм. Прежде полагали, что паравольфрамат А,

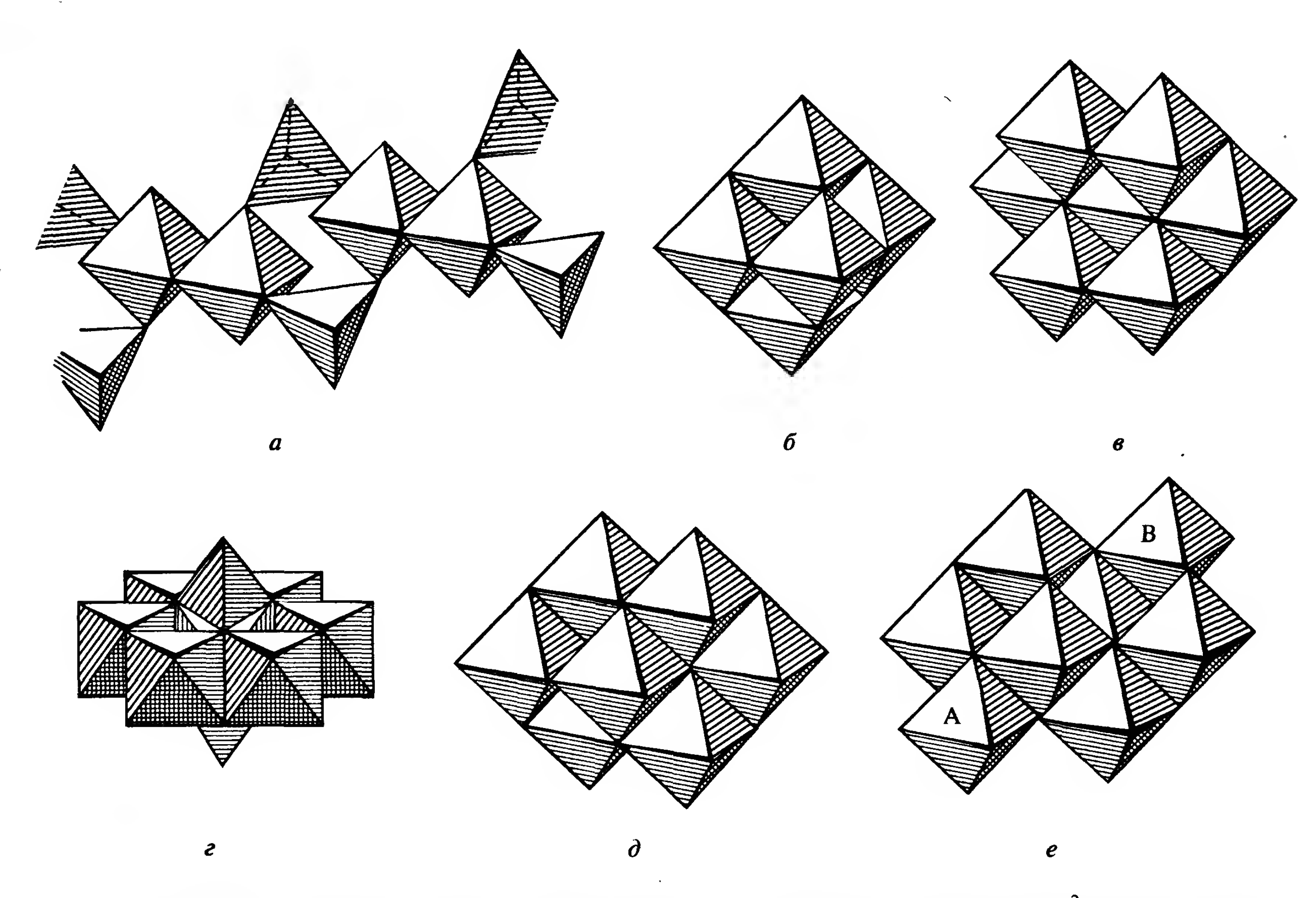


Рис. 23.2. Идеализированные структуры изополимолибдат-ионов. *а* — Полимерная цепочка $[Mo_2O_7^{2-}]_n$, обнаруженная в соли аммония. Соль с $[NBu^n_4]^+$ содержит дискретные ионы $[Mo_2O_7]^{2-}$, подобные $[Cr_2O_7]^{2-}$ (с. 343), но с углом M–O–M 154° вместо 126°. *б* — $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ (шестой октаэдр не виден). *в* — Парамолибдат $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ — структура Андерсона, которую можно рассматривать как структуру $M_{10}O_{28}$ (рис. 22.3, с. 322), из которой удалены три октаэдра, расположенные в ряд. *г* — α-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$ — кольцо из 6 октаэдров, «накрытое» двумя тетраэдрами. *д* — β-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$ (один октаэдр не виден). *е* — γ-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$; одна из трех концевых координационных позиций в каждом октаэдре (А и В) свободна; при заполнении их подходящими лигандами этот неустойчивый ион стабилизируется

первым образующийся в растворе, является гексамером, но позднее было установлено, что образуется гептамер, как и у молибдатов. Например, данные потенциометрии, полученные для разбавленных (0,1 и 0,001 М) растворов $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в диапазоне pH 7,8–5 и обработанные с помощью программы «наилучшей подгонки», показали присутствие частиц W_6, W_7 и W_{12}, но частицы W_6 всегда были минорным компонентом [14]. Позже спектры ЯМР ^{183}W, ^{17}O и ^1H 2М водных растворов WO_3 и LiOH в диапазоне pH 8–1,5 подтвердили присутствие частиц W_7 и W_{12}, однако частицы W_6 обнаружены не были. Спектры выявили наличие сложного ряда равновесий, в которых решающую роль играли процессы протонирования, в том числе образуются частицы W_{11} неустановленного состава [15].

Сильно упрощенная схема реакций, приведенная на с. 347, дает представление о процессах, но следует отметить, что концентрация, температура, скорость подкисления и природа противоиона влияют на поведение конкретной системы.

Среди кристаллических продуктов, полученных из водных растворов, можно назвать следующие: $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 10H_2O$, $Na_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 29H_2O$, $K_4[W_{10}O_{32}] \cdot 4H_2O$ и $Na_6[W_7O_{24}] \cdot 14H_2O$. Недавно было выделено осаждением ацетоном из неравновесного водного раствора соединение состава $Na_5[H_3W_6O_{22}] \cdot 18H_2O$ [15a]. Структуру аниона можно рассматривать как производную от структуры $[W_7O_{24}]^{6-}$ (подобной структуре молибденового аналога; рис. 23.2,*в*) путем удаления внешнего октаэдра из среднего из трех рядов. Другой гексавольфрамат $[W_6O_{19}]^{2-}$, изоструктурный своему молибденовому аналогу, может быть получен из растворов в метаноле. $Li_{14}(WO_4)_3(W_4O_{16}) \cdot 4H_2O$ был также закристаллизован из водного раствора. Он содержит дискретные ионы $[W_4O_{16}]^{8-}$, хотя нет прямых доказательств того, что они присутствуют в растворе. Структуры[1)] этих анионов приведены на рис. 23.3.

Предпринимались многочисленные попытки объяснить структуры и механизмы образования полиметаллатов. Липскомб обнаружил, что ни один октаэдрический фрагмент MO_6 никогда не имеет более двух необобществленных (т.е. концевых) атомов кислорода (по-видимому, исключения могут быть стабильны только в твердом состоянии). Этот факт был объяснен π-связыванием между металлом и концевыми атомами кислорода; если бы число таких атомов превысило два, они до такой степени ослабили и удлинили бы *транс*-связи, удерживающие атом металла в полианионе, что он отделился бы. Электростатическое отталкивание между соседними ионами металла будет усиливать искажающий эффект π-связи М–О, заставляя ионы металла сдвигаться от центра октаэдров MO_6, соединенных между собой. Эффект усиливается, если соединение через общие вершины превращается в соединение по ребрам. Таким образом, в то время как попытки избежать неблагоприятно высокого общего анионного заряда благоприятствуют соединению через общие ребра, а не вершины (тем самым уменьшается число ионов O^{2-}), искажения вследствие удаления иона металла от центра октаэдра становятся более затруднительны по мере увеличения размера полианиона. При этом соединение ребрами уже невозможно, и W^{VI} достигает этой стадии раньше, чем меньший по размеру Mo^{VI}. Анализ рис. 23.2 и 23.3 показывает, что связывание через вершины шире представлено в высших поливольфраматах, чем в полимолибдатах. За исключением иона $[M_7O_{24}]^{6-}$, нигде не обнаружены линейные группы из трех октаэдров MO_6, для которых искажения наиболее затруднены, по этой причине предпочтительны оказываются треугольные группировки М–М–М (треугольник). Труднее объяснить, почему так мало структур являются общими для молибдена и вольфрама, и, несмотря на многочисленные предположения, мало согласия в вопросе о механизме образования полианионов, за исключением того, что оно происходит путем добавления тетраэдра MO_4.

Было получено несколько смешанных форм (Mo/W, Mo/V, W/V и W/Nb), в которых часть атомов исходного металла замещена (см. с. 54–57 в [7]). Однако это пока не привело к формулировке новых концепций.

1) Полезно вспомнить о проблеме, с которой столкнулись при первых попытках установить строение этих ионов с помощью рентгенографии. Сильное рассеивание тяжелыми атомами вольфрама крайне затрудняло установление положения более легких атомов кислорода, что иногда приводило к расхождениям при уточнении структур (соотношение рассеяния $O/W = (8/74)^2 = 1/86$, ср. с $H/C = (1/6)^2 = 1/36$). Теперь этой проблемы нет благодаря высокой точности современных методик получения и обработки рентгеноструктурных данных, однако по-прежнему необходимы высококачественные кристаллы, получение которых может представлять собой значительную трудность.

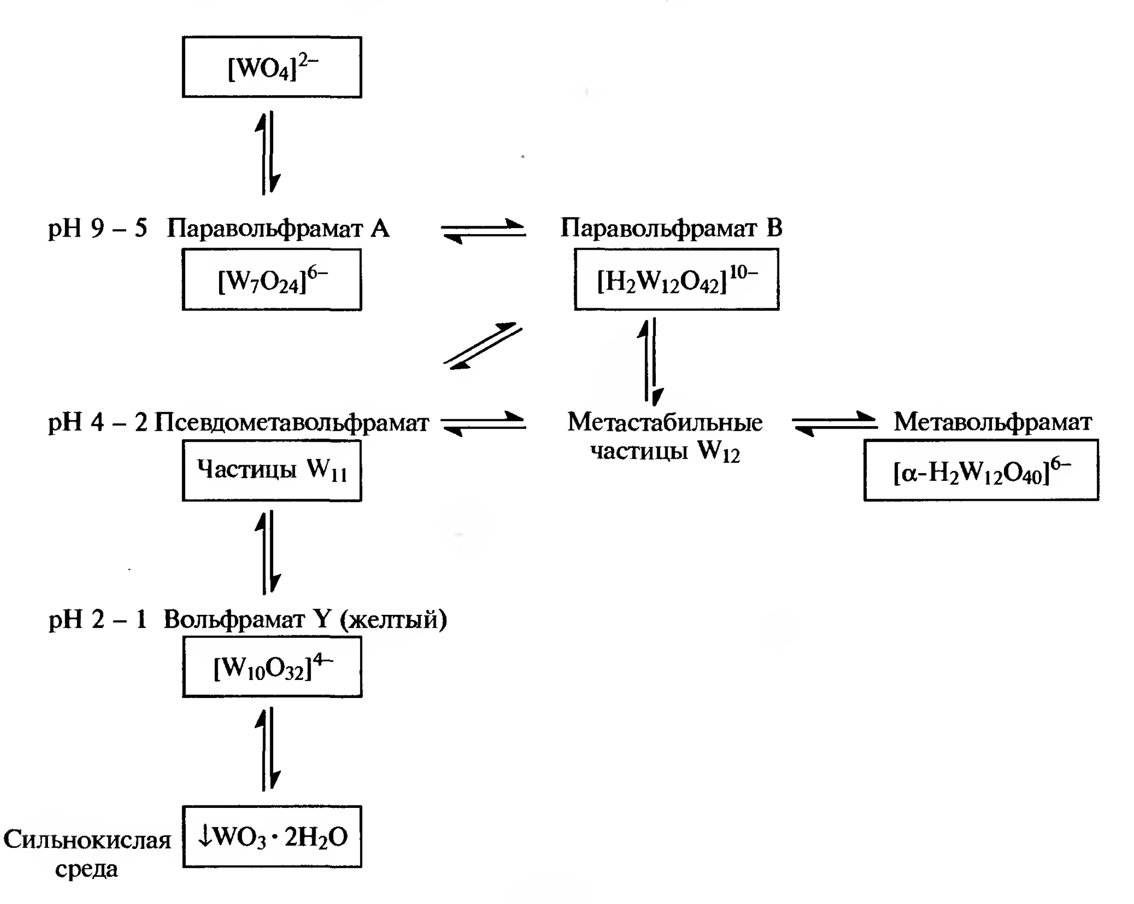


Схема реакций конденсации вольфрамат-ионов в водных растворах

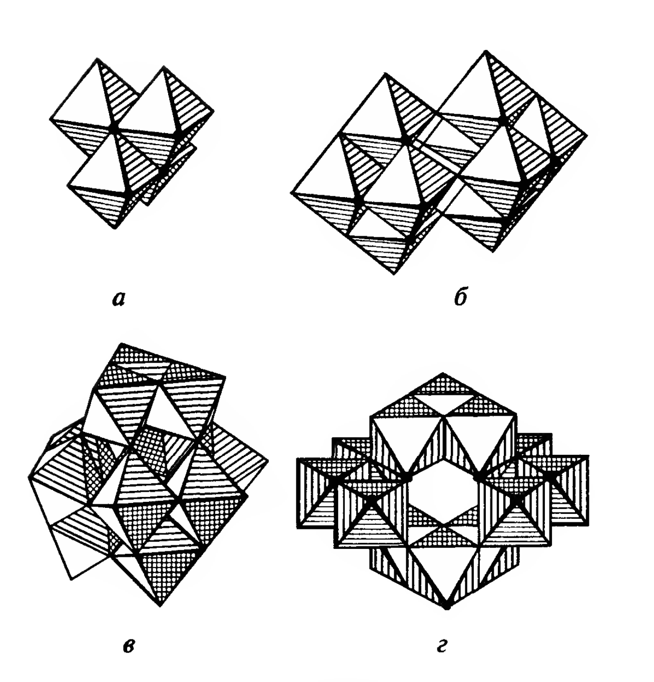


Рис. 23.3. Идеализированные структуры изополивольфрамат-ионов. *а* — $[W_4O_{16}]^{8-}$; *б* — $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, состоящий из двух одинаковых групп W_5O_{16}; *в* — метавольфрамат-ион $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$; *г* — ион паравольфрамата В $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$; как и в случае метавольфрамата, протоны находятся в полости иона, но в отличие от протонов метавольфрамата быстро обмениваются с протонами растворителя (воды)

23.3.3. Гетерополиметаллаты [7, 8, 9]

В 1826 г. Й. Берцелиус обнаружил, что подкисление растворов, содержащих одновременно молибдат и фосфат, приводит к образованию желтого кристаллического осадка. Это был первый пример образования гетерополианиона, который действительно содержал фосфомолибдат-ион $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$. Этот ион можно использовать для количественного определения фосфата. Со времени его открытия был получен целый ряд других гетерополианионов, в основном с молибденом и вольфрамом, но с более чем 50 различными гетероатомами, включая многие неметаллы и большинство переходных металлов, часто в разных степенях окисления. Если гетероатом не привносит собственный цвет, то гетерополимолибдаты и -вольфраматы обычно окрашены в различные оттенки желтого. Кислоты и соли маленьких катионов хорошо растворимы в воде, но соли крупных катионов (Cs^{I}, Ba^{II}, Pb^{II}) обычно нерастворимы. Твердые соли значительно устойчивее к воздействию температуры, чем соли изополианионов. Гетерополисоединения активно применяются в качестве катализаторов в нефтехимической промышленности, в ка-

честве осадителей для многочисленных красителей, с которыми они образуют лаки; соединения Mo используют также в качестве антипиренов.

В этих ионах гетероатомы расположены внутри «полостей» или «корзинок», образованных октаэдрами MO_6 с атомами исходного металла, и связаны с атомами кислорода соседних октаэдров MO_6. Стереохимия гетероатома определяется формой полости, которая в свою очередь зависит от соотношения числа гетероатомов и числа исходных атомов. Выявлены три основных и ряд менее значимых классов.

1:12, тетраэдрический. Представители этого класса обнаружены как для Mo, так и для W, но последние гораздо многочисленнее и устойчивее, чем первые. Они включают маленькие гетероатомы (P^V, As^V, Si^{IV} и Ge^{IV}), которые образуют тетраэдрические оксоанионы. Это самые известные из гетерополианионов, и их легче всего получить. Кеггин [16] первым определил структуру фосфовольфрамата, который, как было известно, изоморфен метавольфрамату, и его имя присвоили этому структурному типу (рис. 23.3,*в*). Гетероатом или пара протонов, как в метавольфрамате, располагается во внутренней тетраэдрической полости исходного иона (см. дополнение 23.1). Для вольфраматов известны производные Fe^{III}, Co^{II} и Zn^{II}, второе из которых особенно интересно: оно легко образуется, поскольку тетраэдрически координированный Co^{II} не является редкостью, но окисление приводит к образованию $[Co^{III}W_{12}O_{40}]^{5-}$, в котором присутствует очень необычный высокоспиновый тетраэдрический Co^{III}. Тетраэдрическая координация нетипична и для Cu^{II}, но она была недавно обнаружена [17] в полианионе этого класса, содержащем как Cu^{II}, так и 2H в качестве гетероатомов (общая стехиометрия $\{Cu_{0.4}(H_2)_{0.6}\}$ для «гетероатома»). Структура этих соединений сейчас известна как α-структура Кеггина, в то время как изомерная β-структура Кеггина была установлена для гетерополианионов «XMo_{12}» (X = Si, Ge, P, As) и «XW_{12}» (X = Si, Ge). Присутствие β-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ было обнаружено также в равновесиях изополивольфраматов [15]. Ионы с лакунами (углублениями) или их производные формально получаются посредством удаления одного или нескольких октаэдров MO_6 (на самом деле исключением этого числа единиц MO по стехиометрии). Гетероатом тогда остается в открытой «корзине», а не окружен полностью. Самые многочисленные из таких ионов [9] — производные структуры Кеггина $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ (M = Mo, W; X = P, As, Si и т.д.), способные выступать в качестве лигандов по отношению к ряду катионов переходных металлов и металлоорганических групп типа SnR, AsR и $Ti(\eta^5\text{-}C_5H_5)$.

2:18, тетраэдрический. Если кислым растворам (1:12)-анионов $[X^VM_{12}O_{40}]^{3-}$ (X = P, As; M = Mo, W) дать постоять, то постепенно образуются (2:18)-ионы $[X_2M_{18}O_{62}]^{6-}$, которые могут быть выделены из растворов в виде солей аммония и калия. Такой ион лучше всего рассматривать как образованный из двух (1:9)-ионов с «лакунами», соединенных вместе. Обычно его называют структурой Доусона.

1:6, октаэдрический. Представители этого класса образуются с более крупными гетероатомами, такими как Te^{VI}, I^{VII}, Co^{III} и Al^{III}; обычно их получают из подкисленных водных растворов (pH 4–5). Как правило, им отвечает структура Андерсона, в которой гетероатом координирован с шестью октаэдрами MoO_6, соединенными по ребрам и образующими шестиугольник вокруг центрального октаэдра XO_6. Примечательно, что вольфрам образует этот тип ионов реже, чем молибден; по-видимому, это отражает бóльшую склонность молибдена к образованию крупных структур из октаэдров, связанных исключительно ребрами, а не вершинами. Это подтверждается также менее распространенным октаэдрическим типом 1:9, в котором октаэдры связаны только ребрами. Для вольфрама подобные структуры не обнаружены. Лучше всего изучены ионы $[Mn^{IV}Mo_9O_{32}]^{6-}$ и $[Ni^{IV}Mo_9O_{32}]^{6-}$, получаемые окислением пероксодисульфатом растворов молибдатов ионов X^{II}. Кинетика реакции была описана в работе [20].

Мягкое и обратимое восстановление (1:12)- и (2:18)-гетерополимолибдатов и -вольфраматов дает характерное и очень интенсивное синее окрашивание («гетерополисини»); эти реакции применяются для количественного определения Si, Ge, P и As, а также для получения красителей и пигментов в промышленности.

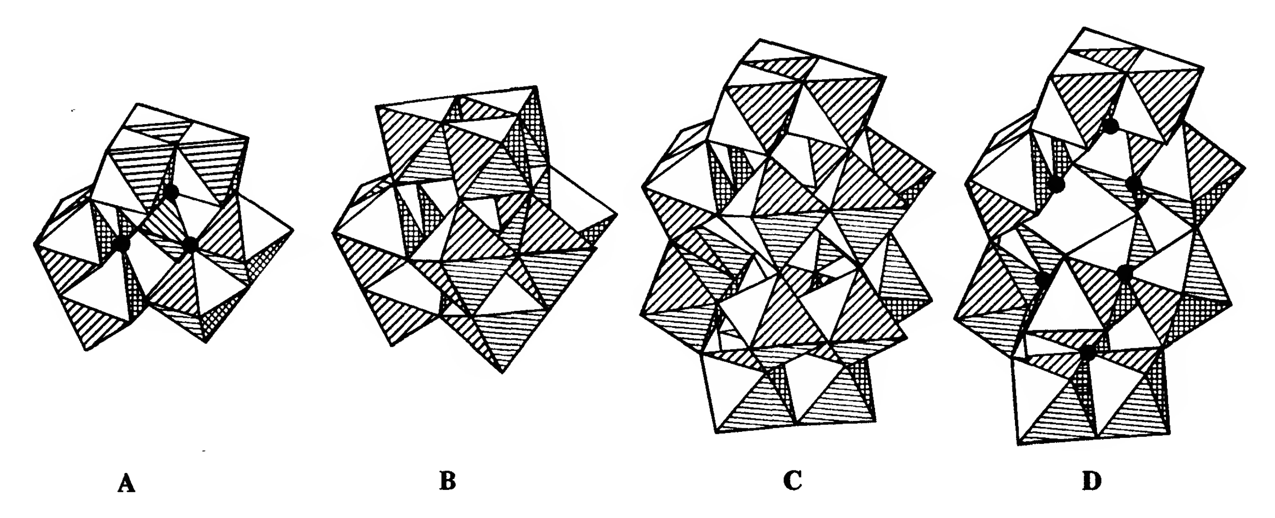
Чаще всего восстановление эквивалентно переносу двух электронов, но возможны случаи с переносом от 1 до 6 электронов. Многие из восстановленных анионов могут быть выделены в виде твердых солей, в которых невосстановленная структура остается почти неизменной, и гетероатом обычно не затронут. Например, даже $Fe^{III}W_{12}$ восстанавливается до $Fe^{III}W^VW^{VI}_{11}$, а не до $Fe^{II}W_{12}$, хотя $Co^{III}W_{12}$ все-таки восстанавливается до $Co^{II}W_{12}$. Одно- или двухэлектронное восстановление, очевидно, происходит с отдельными атомами M, приводя к появлению ионов M^V. Перенос электронов от M^V-ионов к ионам M^{VI} обусловливает в этом случае интенсивное поглощение за счет переходов с переносом заряда. В сильно восстановленных образцах возможна ограниченная делокализация.

Дополнение 23.1. Крупные полиметаллат-ионы

Много усилий было приложено для получения больших полиметаллатных структур с целью создания модельных систем для имитации металлооксидных поверхностей катализаторов. Как видно из рис. 23.3, α-структура Кеггина в $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ и метавольфрамат $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ состоят из четырех идентичных «тривольфраматов» (или групп W_3). Каждая из них построена из трех октаэдров WO_6, соединенных ребрами, а четыре группы связаны друг с другом вершинами таким образом, чтобы включить гетероатом. Это яснее видно на схеме **A**, где опущена одна из групп W_3, а атомы кислорода, ближайшие к гетероатому, помечены точками. β-Структура Кеггина (схема **B**) получается из α-формы вращением одной из групп W_3 (в данном случае верхней) на 60°. В принципе, аналогичное вращение трех других групп приведет к γ-, δ- и ε-изомерам.

Образование структуры Доусона (схема **C**) можно наглядно представить как удаление трех октаэдров из основания каждого из двух α-ионов Кеггина, которые затем соединяются вместе. Если опустить четыре октаэдра спереди, то лучше видно атомы кислорода, связанные с двумя гетероатомами (схема **D**).

Еще более крупные гетероанионы можно получить при использовании в качестве гетероатома As^{III}. Неподеленная пара электронов этого атома делает его слишком большим, чтобы он мог поместиться внутри иона Кеггина. Вместо этого образуется ион $[AsW_9O_{33}]^{9-}$ с лакуной. При использовании его в качестве «строительного блока» был получен $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$. Аналогичное использование $[P_2W_{12}O_{48}]^{12-}$, получаемого разрушением структуры Доусона при повышении pH, привело к образованию $[P_4W_{48}O_{184}]^{40-}$ [18].



Самые большие полиметаллаты, известные в настоящее время, — это нитрозилы металла со смешанной валентностью (Mo^{VI}, Mo^{V}), полученные более прямым, хотя и менее систематичным методом — нагреванием подкисленных водных растворов MoO_4^{2-} и NH_2OH с VO_3^-. В зависимости от концентрации и от того, кипятились ли растворы с обратным холодильником или нагревались без перемешивания, был получен [19] ряд продуктов, включая ион с разными металлами $[Mo_{57}V_6O_{183}(NO)_6(H_2O)_{18}]^{6-}$ и удивительный ион $[Mo_{154}O_{420}(NO)_{14}(H_2O)_{70}]^{n-}$, где $n = 25 \pm 5$. Они оба темно-синие и состоят из соединенных вершинами и ребрами октаэдров MoO_6 и пентагональных бипирамид $[Mo(NO)O_6]$, а также октаэдров $V^{IV}O_6$ в первом случае. Второй ион имеет внешний вид автомобильной шины и, несмотря на значительную молекулярную массу, большая площадь поверхности, обрамленная лигандами H_2O и OH, делает его хорошо растворимым в воде, из которой он может быть перекристаллизован без разложения в отсутствие воздуха.

23.3.4. Бронзы вольфрама и молибдена

Эти материалы получили свое название благодаря металлическому блеску и используются в производстве «бронзовых» красок. Они представляют собой еще один пример появления интенсивного характерного окрашивания при восстановлении оксосоединений молибдена и вольфрама. Первыми были открыты вольфрамовые бронзы: в 1823 г. Ф. Вёлер восстановил нагретую до красного каления смесь Na_2WO_4 и WO_3 водородом. Полученный продукт стал предшественником целого ряда нестехиометрических материалов с общей формулой $M^I_xWO_3$ ($x < 1$), где M^I — катион щелочного металла, а степень окисления W варьируется между +5 и +6. Можно также получить соответствующие материалы, в которых M — щелочноземельный металл или металл из группы лантанидов. Молибденовые бронзы с щелочными металлами [21] аналогичны бронзам вольфрама, хотя и хуже изучены; они менее устойчивы, и для их получения необходимо высокое давление. Они были получены лишь в 1960-х гг. Меньшая устойчивость молибденовых

бронз может быть следствием большей склонности Mo^V к диспропорционированию по сравнению с W^V.

Вольфрамовые бронзы можно получить разными методами восстановления; вероятно, самый распространенный из них — нагревание нормального вольфрамата с металлическим вольфрамом. Они крайне инертны химически, не реагируют ни с щелочами, ни с кислотами, даже с горячими и концентрированными. Цвет бронз зависит от соотношения M и W. У натриево-вольфрамовой бронзы цвет изменяется от золотисто-желтого при $x \approx 0{,}9$ через оттенки оранжевого и красного до иссиня-черного при $x \approx 0{,}3$. В этом диапазоне значений x структура состоит из октаэдров WO_6 [1)], соединенных вершинами, как в WO_3 (с. 342), с ионами Na в междоузлиях. Другими словами, это решетка перовскита с дефицитом ионов M (с. 301). Измеренные значения электропроводности свидетельствуют о ее металлическом характере, она уменьшается линейно при повышении температуры, что указывает на существование зоны проводимости с делокализованными электронами. Измерения эффекта Холла (применяется для измерения концентрации свободных электронов) показывают, что концентрация свободных электронов равна концентрации атомов натрия, т.е. проводящие электроны получаются за счет полной ионизации атомов натрия. Было предложено несколько объяснений механизма образования зоны проводимости, наиболее вероятно, по-видимому, перекрывание t_{2g}-орбиталей вольфрама не непосредственно (поскольку соседние атомы W обычно отстоят друг от друга более чем на 0,500 нм), а через $p\pi$-орбитали кислорода; таким образом формируется частично заполненная π^*-зона, охватывающая всю решетку WO_3. При значениях $x < 0{,}3$ электрические свойства соответствуют полупроводнику, а не металлу. Это изменение совпадает со структурными искажениями, которые, вероятно, нарушают механизм образования зоны проводимости и приводят к локализации электронов на t_{2g}-орбиталях отдельных атомов вольфрама.

23.3.5. Сульфиды [2], селениды и теллуриды

Сульфиды металлов 6-й группы, хотя и обладают некоторым сходством с главными оксидами по стехиометрии (с. 341), но более устойчивы для низших степеней окисления металлов. Так, хром не образует трисульфидов, а для Mo и W более стабильны ди-, а не трисульфиды. Однако вольфрам (в отличие от Cr и Mo) не образует сульфид состава M_2S_3. Многие халькогениды нестехиометрические, большинство обладает металлическими (или по меньшей мере полупроводниковыми) свойствами; эти соединения проявляют широкий спектр магнитных свойств, в том числе диамагнитные, парамагнитные, антиферро-, ферри- и ферромагнитные свойства.

Cr_2S_3 образуется при нагревании порошка Cr с серой или при действии газообразного H_2S на Cr_2O_3, $CrCl_3$ или Cr. При нагревании он разлагается до CrS через ряд промежуточных фаз, которые по составу приблизительно соответствуют Cr_3S_4, Cr_5S_6 и Cr_7S_8. Структурные взаимосвязи между этими различными фазами легче всего понять, если обратиться к структурному мотиву NiAs–CdI_2. Удаление всех атомов M из слоев через один в структуре NiAs (т. 1, с. 520) приводит к слоистой структуре CdI_2 (с. 533). Между этими крайними случаями при удалении части атомов M образуются указанные выше фазы: если из слоев через один удаляется $^1/_4$ атомов Cr, то образуется Cr_7S_8; если удалить $^1/_3$ атомов Cr — получается Cr_5S_6; если удалить $^2/_3$ атомов Cr — Cr_4S_6 (т.е. Cr_2S_3); и, наконец, если удалить $^1/_2$ атомов Cr — образуется Cr_3S_4. Из этих фаз Cr_2S_3 и CrS относятся к полупроводникам, в то время как Cr_7S_8, Cr_5S_6 и Cr_3S_4 проявляют металлические свойства, при этом для всех фаз характерна магнитная упорядоченность. Соответствующие селениды CrSe, Cr_7Se_8, Cr_3Se_4, Cr_2Se_3, Cr_5Se_8 и Cr_7Se_{12} в общем похожи на сульфиды, как и теллуриды CrTe, Cr_7Te_8, Cr_5Te_6, Cr_3Te_4, Cr_2Te_3, Cr_5Te_8 и $CrTe_{\sim 2}$.

Из многочисленных сульфидов молибдена хорошо изучены только MoS, MoS_2 и Mo_2S_3. Гидратированную форму трисульфида (переменного состава) осаждают из водных растворов молибдата сероводородом в классическом аналитическом методе выделения молибдена, но лучше всего его получать термическим разложением тиомолибдата $(NH_4)_2MoS_4$. MoS образуется при нагревании строго определенных количеств Mo и S в вакуумированной трубке. Черный MoS_2 — наиболее устойчивый сульфид. Помимо того что он является основной рудой Mo, с точки зрения практического применения это са-

[1)] Соединение вершинами в вольфрамовых бронзах следует сравнить со смешанным соединением (вершинами и ребрами) в бронзах молибдена, что в основном обусловлено, как в случае с полиметаллатами, тем, что увеличение электростатического отталкивания при соединении по ребрам менее разрушительно для меньшего по размерам молибдена. Преобладание соединения ребрами еще более заметно в бронзах ванадия и титана (с. 323, 301), где меньшие заряды ионов металла вызывают соответственно меньшее отталкивание.

мое важное соединение Mo. В 1923 г. Р. Дикинсоном и Л. Полингом (в его первой научной работе) было показано, что структура MoS_2 состоит из слоев, где каждый атом молибдена связан с шестью атомами серы, которые образуют тригональную призму, а не более привычный октаэдр. Такая слоистая структура обеспечивает легкое расщепление и сходство с графитом по смазочным свойствам; этим обусловлено широкое использование MoS_2 в качестве смазочного материала как в сухом виде, так и в виде суспензии в маслах и жирах. Он также применяется в качестве катализатора во многих реакциях гидрирования, и, даже если исходный катализатор используется в виде оксида, весьма вероятно, что примеси (которые часто «отравляют» другие катализаторы) быстро образуют сульфидную каталитическую систему. Высокочистый MoS_2 обычно получают нагреванием простых веществ при 1000 °C в течение нескольких дней. Многообещающий альтернативный путь дает реакция безводных $MoCl_5$ и Na_2S [22]

$$2MoCl_5 + 5Na_2S \longrightarrow 2MoS_2 + 10NaCl + S$$

Она настолько экзотермична, что смешивание сопровождается вспышкой пламени, а реакция завершается в течение нескольких секунд.

WS_3 и WS_2 подобны своим молибденовым аналогам. Все четыре соединения относятся к диамагнетикам и полупроводникам.

Селениды и теллуриды в целом также подобны сульфидам по структуре и свойствам.

Атомы кислорода в MoO_4^{2-} могут быть последовательно заменены атомами серы. Были получены все четыре тиометаллата: MO_3S^{2-}, $MO_2S_2^{2-}$, MOS_3^{2-} и MS_4^{2-}, причем тиомолибдаты — еще 100 лет назад. Они служат удобными реагентами для получения металлосерных кластеров и выступают в роли лигандов, хелатных или мостиковых [23].

MSe_4^{2-} также давно известны, хотя и не так хорошо изучены. Их удобно получать действием на K_2Se_3 гексакарбонила $M(CO)_6$ в диметилформамиде [24].

Интересные физические свойства обнаружены у ряда тройных халькогенидов молибдена $M_xMo_6X_8$, известных как фазы Шеврёля [25]. Первым из них был получен $PbMo_6S_8$; сейчас известны производные более чем 40 металлов, а также аналоги с Se и Te. Эти фазы представляют собой кристаллические черные материалы, получаемые из простых веществ при температурах 1000–1100 °C. Их основная структурная единица — кластер $[Mo_6X_8]$, состоящий из октаэдра атомов Mo, каждая грань которого «накрыта» атомом X (ср. с дигалогенидами Mo и W, с. 355). Кластеры связаны между собой, т.е. свободная апикальная координационная позиция у каждого атома Mo занята атомом X соседнего кластера, а атомы M_x интеркалированы в каналы между кластерами. Мостики достаточно прочные, так как межкластерные расстояния Mo–Mo составляют лишь 0,310–0,360 нм по сравнению с ~0,270 нм для атомов Mo в кластере, которые не связаны мостиками. При $x = 0$ метастабильный Mo_6X_8 (получаемый деинтеркалированием $M_xMo_6X_8$ действием HCl, а не прямым синтезом) имеет только 20 электронов, приходящихся на кластер (6×6 валентных электронов атомов металла за исключением 2×8, используемых на связывание с X_8). Это на четыре электрона меньше по сравнению с 24 электронами, необходимыми на образование одинарных связей Mo–Mo вдоль каждого ребра кластера. Возможно, в этом причина наблюдаемого тригонального искажения. Внедрение атомов M_x дополнительно дает до четырех электронов, что восполняет этот дефицит, тем самым упрочняя и укорачивая связи Mo–Mo и уменьшая искажение[1]. В $PbMo_6S_8$ на кластер приходится 22 электрона. Электронные «дырки» способствуют проводимости, и ниже 14 K он становится сверхпроводником. Эта и некоторые другие фазы Шеврёля сохраняют сверхпроводимость в исключительно сильных магнитных полях. Многообещающими были попытки получить технически пригодные сверхпроводники путем формования нитей в медной матрице. Вольфрамовые аналоги до сих пор неизвестны.

23.3.6. Галогениды и оксиды-галогениды [2, 3]

Известные галогениды хрома, молибдена и вольфрама перечислены в табл. 23.4. Наблюдаемые закономерности соответствуют ожидаемым. Степень окисления, равная номеру группы (+6), достигается хромом только в сочетании с таким сильным окислителем, как фтор, и даже вольфрам не образует гексаиодид. То же самое верно для степени окисления +5, а для степени окисления +4 либо существование иодидов сомнительно, либо они нестабильны. Для более низких степеней окисления известны все галогениды хрома, но попытки получить дифторид молибдена, а также ди- и трифторид вольфрама пока были безуспешными. Аналогично для оксогалогенидов (которым в основном

[1] Другое возможное объяснение, подтверждаемое анализом соответствующих молекулярных соединений, состоит в том, что искажения являются следствием межкластерных взаимодействий M–X (см. с. 362).

Таблица 23.4. Галогениды элементов 6-й группы

Степень окисления	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
+6	CrF_6 желтый, разлаг. > −100 °C			
	MoF_6 бесцветный, т. пл. 17,4 °C, т. кип. 34 °C	($MoCl_6$) черный		
	WF_6 бесцветный, т. пл. 1,9 °C, т. кип. 17,1 °C	WCl_6 темно-синий, т. пл. 275 °C, т. кип. 346 °C	WBr_6 темно-синий, т. пл. 309 °C	
+5	CrF_5 красный, т. пл. 34 °C, т. кип. 117 °C			
	MoF_5 желтый, т. пл. 67 °C, т. кип. 213 °C	$MoCl_5$ черный, т. пл. 194 °C, т. кип. 268 °C		
	WF_5 желтый	WCl_5 темно-зеленый, т. пл. 242 °C, т. кип. 286 °C	WBr_5 черный	
+4	CrF_4 фиолетово-аметистовый [a]	$CrCl_4$ разлаг. > 600 °C, газ. фаза	$CrBr_4$?	CrI_4
	MoF_4 светло-зеленый	$MoCl_4$ черный	$MoBr_4$ черный	MoI_4?
	WF_4 красно-коричневый	WCl_4 черный	WBr_4 черный	WI_4?
+3	CrF_3 зеленый, т. пл. 1404 °C	$CrCl_3$ красно-фиолетовый, т. пл. 1150 °C	$CrBr_3$ темно-зеленый, т. пл. 1130 °C	CrI_3 темно-зеленый
	MoF_3 коричневый, т. пл. > 600 °C	$MoCl_3$ темно-красный, т. пл. 1027 °C	$MoBr_3$ зеленый, т. пл. 977 °C	MoI_3 черный, т. пл. 927 °C
		WCl_3 красный	WBr_3 черный, разлаг. > 80 °C	WI_3
+2	CrF_2 зеленый, т. пл. 894 °C	$CrCl_2$ белый, т. пл. 820 °C	$CrBr_2$ белый, т. пл. 842 °C	CrI_2 красно-коричневый, т. пл. 868 °C
		$MoCl_2$ желтый, разлаг. > 530 °C	$MoBr_2$ желто-красный разлаг. > 900 °C	MoI_2
		WCl_2 желтый	WBr_2 желтый	WI_2 коричневый

[a] Возможно, что образцы зеленого цвета, о которых сообщалось ранее, в основном представляли собой CrF_3 [O. Kramer, B.G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 1969–1972 (1995)].

соответствуют степени окисления +6 и +5, см. с. 356) только вольфрам образует оксоиодид, и только для хрома (до сих пор) получен оксофторид в низшей из указанных степеней окисления.

Все известные гексагалогениды можно получить прямой реакцией галогена с металлом, и все они легко гидролизуются. Однако для образования желтого CrF_6 необходимы нагревание до 400 °C и давление 200–300 атм. Снижение давления вызывает его диссоциацию на CrF_5 и F_2 даже при температуре −100 °C. Мономерные октаэдрические гексафториды MoF_6 и WF_6 представляют собой бес-

цветные жидкости, причем первый из них — сильный окислитель. Существование других гексагалогенидов надежно установлено только для вольфрама. WCl_6 и WBr_6 — это темно-синие твердые вещества, причем последний особенно склонен к восстановлению.

Из пентагалогенидов хром также образует только фторид, проявляющий сильные окислительные свойства. Он представляет собой летучее ярко-красное твердое вещество, которое может быть получено из простых веществ в несколько менее жестких условиях, чем необходимы для образования CrF_6. MoF_5 и WF_5 можно получить восстановлением гексагалогенидов металлом, но WF_5 диспропорционирует на WF_4 и WF_6 при нагревании выше ~80 °С. Пентафториды — желтые летучие твердые вещества, изоструктурные тетрамерам $(NbF_5)_4$ и $(TaF_5)_4$ (рис. 22.4,*б*, с. 325). Сходство с элементами 5-й группы проявляется также у пентахлоридов Mo и W, причем $MoCl_5$ изучен лучше всего. Эти твердые вещества черного и темно-зеленого цвета соответственно получают прямой реакцией простых веществ при тщательно контролируемых условиях. Подобно своим аналогам с Nb и Ta, они являются димерами (рис. 22.4,*в*, с. 325).

WBr_5 можно получить аналогичным способом, но пока еще он подробно не изучен.

Тетрагалогениды не намного многочисленнее и не лучше изучены, чем гекса- и пентагалогениды. Существование трех тетраиодидов, а также $CrBr_4$ и $CrCl_4$ либо недостоверно, либо возможно только при высоких температурах в газовой фазе. Наиболее устойчивы тетрафториды: CrF_4 — инертное твердое вещество, MoF_4 — нелетучее твердое вещество зеленого цвета; WF_4 начинает разлагаться только при нагревании выше 800 °С. $MoCl_4$ существует в двух кристаллических модификациях: α-$MoCl_4$, по-видимому, состоит из линейных цепочек октаэдров, соединенных ребрами, в то время как β-$MoCl_4$ имеет уникальную структуру, построенную из циклических гексамерных молекул $(MoCl_4)_6$, которые образованы соединенными ребрами октаэдрами $\{MoCl_6\}$ (длины связей: $Mo–Cl_t$ 0,220 нм, $Mo–Cl_\mu$ — 0,243 и 0,251 нм, Mo...Mo — 0,367 нм). К основным методам получения относятся контролируемое взаимодействие простых веществ, восстановление высших галогенидов и галогенирование низших галогенидов. Тетрагалогениды Mo и W легко окисляются, гидролизуются и образуют аддукты с общей формулой MX_4L_2.

На примере тригалогенидов проявляются существенные различия между тремя металлами. Известны все четыре тригалогенида хрома, соединения которого в степени окисления +3 наиболее устойчивы. Они могут быть получены реакцией металла с галогеном, хотя CrF_3 лучше получать из $CrCl_3$ и HF при 500 °С. Фторид — зеленого цвета, хлорид — красно-фиолетовый, а бромид и иодид меняют цвет от темно-зеленого до черного. Во всех случаях слоистые структуры приводят к октаэдрической координации металла. Структура $CrCl_3$ — это кубическая плотнейшая упаковка хлорид-ионов, в которой ионы Cr^{III} занимают 2/3 октаэдрических пустот в слоях через один. В остальных слоях октаэдрические пустоты свободны, из-за отсутствия сцепляющего действия катионов по этим плоскостям возможно легкое скалывание, что объясняет их чешуйчатый внешний вид. Устойчивые гидратированные формы CrX_3 можно легко получить из водных растворов, а $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ представляет хорошо известный пример гидратной изомерии, упомянутой на с. 261. Учитывая выраженную способность Cr^{III} к гидратации, может вызвать удивление тот факт, что безводный $CrCl_3$ практически нерастворим в чистой воде, хотя быстро растворяется при добавлении следовых количеств восстановителя. Присутствие восстановителя приводит к образованию некоторого количества ионов Cr^{II}. Последующий процесс растворения обусловлен переносом электрона от $[Cr(aq)]^{2+}$ в растворе через хлоридный мостик к Cr^{III} в твердом состоянии, что приводит к образованию $[Cr(aq)]^{3+}$ в растворе и Cr^{II} в твердом веществе. Последний кинетически намного лабильнее, чем Cr^{III}, легко покидает твердую фазу и гидратируется; далее цикл повторяется, в результате происходит быстрое растворение соли.

Тригалогениды Mo получают восстановлением высшего галогенида металлом (за исключением трииодида, который лучше получать прямой реакцией, поскольку он является высшим устойчивым иодидом). Они нерастворимы в воде и в целом инертны. Структура $MoCl_3$ подобна структуре $CrCl_3$, но искажена таким образом, что пáры атомов Mo отстоят друг от друга только на 0,276 нм; с учетом низкого магнитного момента, зависящего от температуры, этого, по-видимому, достаточно для существования заметного взаимодействия Mo–Mo. Электролитическое восстановление MoO_3 в водном растворе HCl изменяет цвет на зеленый, затем на коричневый и, наконец, на красный, когда при использовании подходящих катионов можно выделить октаэдрические комплексы $[MoCl_6]^{3-}$, $[Mo(H_2O)Cl_5]^{2-}$ и $[Mo_2Cl_9]^{3-}$. Разнообразие координационной химии молибдена(III), однако, не идет ни в какое сравнение с аналогичными свойствами хрома(III).

12 -2867

Напротив, тригалогениды вольфрама (трифторид неизвестен) — кластерные соединения, подобные соединениям Nb и Ta. Трихлорид и трибромид получают галогенированием дигалогенидов. В основе структуры трихлорида лежит кластер $[M_6X_{12}]^{n+}$ (рис. 22.6) с дополнительными шестью атомами хлора, расположенными над апикальными атомами W. С другой стороны, структура WBr_3 основана на кластере $[M_6X_8]^{n+}$ (см. рис. 23.5), но поскольку он образован только двухэлектронным окислением $[W_6Br_8]^{4+}$, то не содержит W(III); формулу лучше записывать как $[W_6Br_8]^{6+}(Br_4^{2-})(Br^-)_2$, где (Br_4^{2-}) — мостиковая полибромидная группа. Электролитическим восстановлением WO_3 в водном растворе HCl не удается получить моноядерные комплексы, как у Mo; вместо этого образуются зеленые ионы $[W_2Cl_9]^{3-}$. Этот ион и его аналоги (с Cr и Mo) интересным образом демонстрируют возрастающую силу связи M–M в ряду $Cr^{III} < Mo^{III} < W^{III}$. Структура представляет собой два октаэдра MCl_6 с общей гранью (рис. 23.4), что дает возможность образования прямой связи M–M. В структуре с Cr атомы металла удалены друг от друга на расстояние 0,312 нм, т.е. фактически смещены друг от друга в своих октаэдрах CrO_6. Магнитный момент $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ соответствует иону металла с тремя неспаренными электронами, что указывает на отсутствие связи Cr–Cr. В $[Mo_2Cl_9]^{3-}$ атомы Mo отстоят друг от друга на расстояние 0,267 нм, причем магнитный момент низкий и зависит от температуры, что указывает на заметную связь Mo–Mo. Наконец, $[W_2Cl_9]^{3-}$ — диамагнетик: атомы металла смещены друг к другу и находятся на расстоянии 0,242 нм (ср. с 0,274 нм в самом металле), что соответствует тройной связи W–W (с. 362).

Безводные дигалогениды хрома удобно получать восстановлением тригалогенидов водородом при 300–500 °C или действием HX (или I_2 для дииодида) на металл при температуре ~1000 °C. Все они очень гигроскопичны, гидраты можно получить восстановлением тригалогенидов с использованием чистого металлического Cr и водного раствора HX. Все дигалогениды хрома обладают искаженной октаэдрической структурой, что и следовало ожидать для иона металла с конфигурацией d^4, которая особенно подвержена искажению вследствие эффекта Яна–Теллера[1]. Типичным примером служит CrF_2, принимающий искаженную структуру рутила, в которой четыре фторид-иона удалены на расстояние 0,200 нм от Cr, а два остальных отстоят на 0,243 нм.

Сильные восстановительные свойства галогенидов хрома(II), на первый взгляд, вызывают удивление по сравнению с окислительно-восстановительной устойчивостью галогенидов молибдена(II). Даже галогениды вольфрама(II), которые также являются сильными восстановителями (окисляясь до тригалогенидов), самим фактом своего существования не подчиняются ожидаемой закономерности.

Самый распространенный из различных методов получения дигалогенидов Mo и W — термическое разложение или восстановление их высших галогенидов. Причина их повышенной устойчивости заключается в преобладании кластеров из атомов металла, стабилизированных связыванием M–M. Все шесть дигалогенидов (Mo и W не образуют фториды) изоморфны, их структура основана на фрагменте $[M_6X_8]^{4+}$, кратко упомянутом выше для WBr_3 (см. также фазы Шеврёля, с. 351)[2]. На

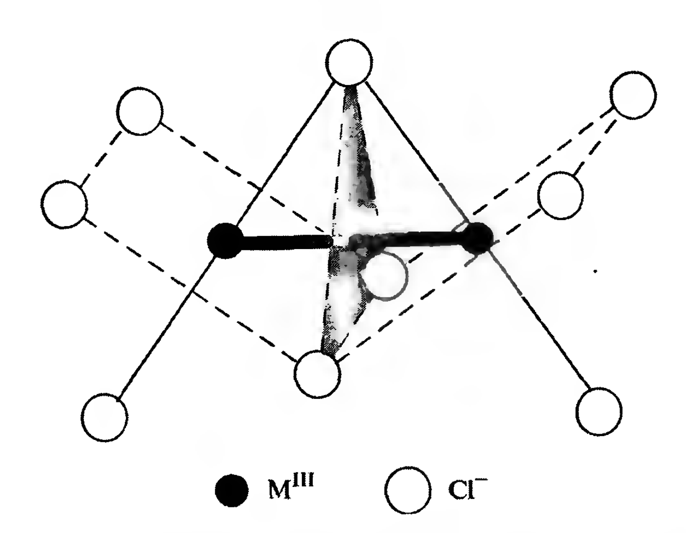


Рис. 23.4. Структура $[M_2Cl_9]^{3-}$; показана связь M–M через общую грань двух наклоненных октаэдров MCl_6. См. также рис. 7.9, т. 1, с. 229 с альтернативным изображением биоктаэдрической структуры

[1] Положение, сформулированное Г. Яном и Э. Теллером в 1937 г., утверждает, что молекула в вырожденном электронном состоянии нестабильна и подвергается искажению, понижающему ее симметрию и расщепляющему вырожденное состояние. Искажения Яна–Теллера особенно важны и подробно описаны для ионов металлов, имеющих октаэдрическую координацию с неравномерным заселением электронами e_g (т.е. аксиальных) орбиталей: $t_{2g}^3e_g^1$ (высокоспиновые Cr^{II} и Mn^{III}), $t_{2g}^6e_g^1$ (низкоспиновые Co^{II} и Ni^{III}) и $t_{2g}^6e_g^3$ (Cu^{II}). Эффект обычно проявляется в удлинении связей по одной из осей и может быть приписан орбитали d_{z^2}, содержащей на один электрон больше, чем $d_{x^2-y^2}$-орбиталь, что препятствует лигандам приближаться по оси z так же близко, как по осям x и y.

[2] Известна также аморфная форма $MoCl_2$, спектральные характеристики которой заставляют предполагать присутствие тетраядерных единиц (см. [26]).

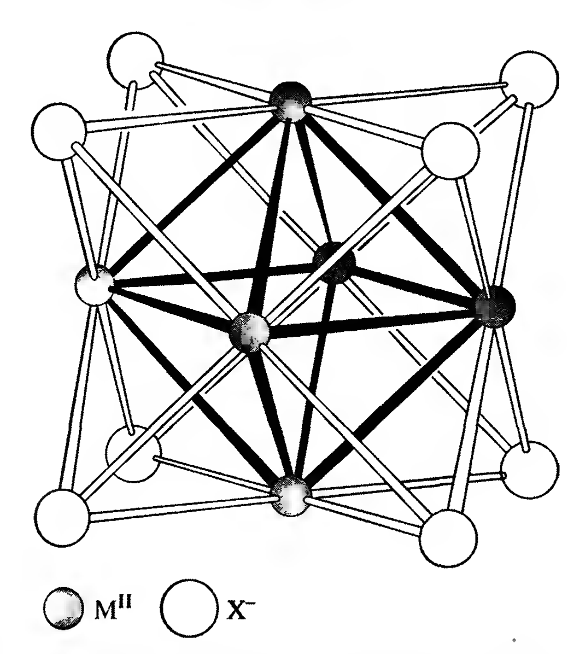


Рис. 23.5. Кластеры $[M_6X_8]^{4+}$ с X-мостиками над каждой гранью октаэдра, образованного ионами металла

рис. 23.5 видно, что в этом кластере каждый атом металла имеет свободную координационную позицию. В самих дигалогенидах эти позиции заняты ионами $6X^-$, четыре из которых образуют связи с другими фрагментами $[M_6X_8]^{4+}$, что приводит к составу $[M_6X_8]X_2X_{4/2} = MX_2$. Хотя точные детали связывания не установлены, ясно, что в каждом кластере 6 атомов металла дают 6×6 = 36 валентных электронов, четыре из которых передаются анионам и создают общий заряд, а восемь используются для связывания с восьмью атомами Cl кластера. Остаются 24 электрона, которые могут участвовать в образовании связей M–M вдоль каждого из 12 ребер октаэдра из атомов металла, что объясняет наблюдаемый диамагнетизм. В отличие от кластеров M_6 элементов 3, 4 и 5-й групп, обладающих меньшим числом электронов (с. 289, 303 и 327), внедрение дополнительных атомов не увеличивает стабильность и поэтому не наблюдается.

Шесть внешних галогенид-ионов легко замещаются, а ядро $[M_6X_8]^{4+}$ остается нетронутым в ходе различных реакций замещения. Восемь атомов Cl ядра значительно менее лабильны, однако методом спектроскопии ЯМР ^{19}F показано [27], что, например, при продолжительном нагревании (16 ч при 500 °C) $[Mo_6Cl_8Br_4]^{2-}$ образуется смесь, содержащая все 22 возможных изомера кластера $[Mo_6Br_nCl_{8-n}]^{4+}$. При окислении WBr_2 с помощью Br_2 образуются коричневато-черные кристаллы молекулярного кластерного W_6Br_{14}, в котором не образующий мостиков Br завершает координационную сферу каждого атома металла в ядре $\{W_6Br_8\}$ [27а].

Оксогалогениды всех трех элементов (табл. 23.5) сильно подвержены гидролизу, а их окислительные свойства ослабевают в следующем порядке: Cr > Mo > W. Они представляют собой жидкости или летучие твердые вещества с оттенками от желтого до красного. Возможно, наиболее известна из них темно-красная жидкость CrO_2Cl_2 — хлорид хромила. Чаще всего его упоминают как дистиллят в качественных тестах на присутствие хрома или хлорида. Его получают при нагревании дихромата и хлорида в концентрированной серной кислоте; он относится к крайне агрессивным окислителям. Оксогалогениды Mo и W получают при проведении ряда реакций окисления кислородом и галогенирования, продукты которых чаще всего представляют собой смеси, что обусловило разработку множества специфических методик их получения [28]. Возможно, лучше всего их знают в качестве примесей при получении галогенидов, из которых недостаточно тщательно удалили воздух или влагу; их образование подчеркивает легкость образования связи металл — кислород этими элементами в высших степенях окисления.

23.3.7. Комплексные соединения хрома, молибдена и вольфрама [3, 30, 31]

Степень окисления VI (d^0)

Галогенидные комплексы типа $[MX_{6+x}]^{x-}$ неизвестны, и хотя были получены [32] имидо-комплексы $Li_2[M(NBu^t)_4]$, (M = Cr, Mo, W), содержащие тетраэдрически координированные атомы M^{VI}, координационная химия элементов в этой степени окисления относится в основном к оксо- и пероксокомплексам. Первый класс включает алкоксиды хромила [33] и аддукты оксогалогенидов вольфрама, таких как $[WOX_5]^-$ и $[WO_2X_4]^{2-}$ (X = F, Cl), но преобладают октаэдрические хелаты вида $[MO_2X_2(L\text{-}L)]$ [34] и $[MO_2(L\text{-}L^-)_2]$ (M = Mo, W).

В группе MO_2^{2+} этих соединений атомы кислорода находятся в *цис*-положении, что обусловливает максимально прочное связывание $O(p_\pi) \longrightarrow M(d_\pi)$, а сама группа напоминает ион уранила UO_2^{2+} (с. 591), хотя химические свойства не столь разнообразны, и уранил-ион линейный. Самый известный пример соединений этого типа — $[MoO_2(\text{оксинат})_2]$, применяемый для гравиметрического определения молибдена (оксин — 8-гидроксихинолин):

Таблица 23.5. Оксогалогениды элементов 6-й группы

Степень окисления	Фториды		Хлориды		Бромиды		Иодиды
+6	$CrOF_4$ красный т. пл. 55 °C	CrO_2F_2 фиолетовый т. пл. 32 °C		CrO_2Cl_2 красный т. пл. −96,5 °C т. кип. 117 °C		CrO_2Br_2 красный разл. < комн. темп.	
	$MoOF_4$ белый т. пл. 97 °C т. кип. 186 °C	MoO_2F_2 белый возг. 270 °C	$MoOCl_4$ зеленый т. пл. 101 °C т. кип. 159 °C	MoO_2Cl_2 светло-желтый т. пл. 175 °C т. кип. 250 °C		MoO_2Br_2 пурпурно-коричневый	
	WOF_4 белый т. пл. 101 °C т. кип. 186 °C	WO_2F_2 белый	$WOCl_4$ красный т. пл. 209 °C т. кип. 224 °C	$WOCl_4$ светло-желтый т. пл. 265 °C	$WOBr_4$ темно-коричневый т. пл. 277 °C или черный т. пл. 321 °C	WO_2Br_2 красный	WO_2I_2 зеленый
+5	$CrOF_3$		$CrOCl_3$ темно-красный	MoO_2Cl	$MoOBr_3$ черный возг. 270 °C в вакууме		
	$MoOF_3$ зеленый, также темно-синий		$MoOCl_3$ черный разл. > 200 °C				
			$WOCl_3$ оливково-зеленый		$WOBr_3$ темно-коричневый		WO_2I
+3			$CrOCl$ зеленый		$CrOBr$		

$Cr^{IV}OCl_2$ был обнаружен в газовой фазе методом масс-спектрометрии [29].

Пероксокомплексы также подтверждают способность кислорода координироваться с металлами в их высших степенях окисления.

Качественным тестом на хром служит образование растворов синего цвета при действии H_2O_2 на кислые растворы дихроматов[1]. Цвет объясняется присутствием неустойчивого CrO_5, который, однако, можно стабилизировать путем экстрагирования эфиром, при этом могут быть выделены твердые аддукты синего цвета, например $[CrO_5(py)]$. Более правильно записывать его формулу как $[CrO(O_2)_2(py)]$. Структура этого соединения приблизительно пентагонально-пирамидальная (рис. 23.6,*а*). Бидентатные лиганды, такие как фенантролин и бипиридил, образуют пентагонально-бипирамидальные комплексы, в которых второй донорный атом N связан менее прочно в *транс*-положении к =O (рис. 23.6,*б*). Такую семикоординационную структуру имеют многочисленные пероксокомплексы Mo и W. Темно-красный пероксоанион $[Mo(O_2)_4]^{2-}$ 8-координационный, с длиной связи Mo–O 0,197 нм, а O–O — 0,155 нм.

[1] Кислотность имеет важное значение. В щелочном растворе образуется $[Cr^{V}(O_2)_4]^{3-}$, а из нейтрального раствора образуются взрывоопасные соли фиолетового цвета, возможно, содержащие $[Cr^{VI}O(O_2)_2(OH)]^{-}$.

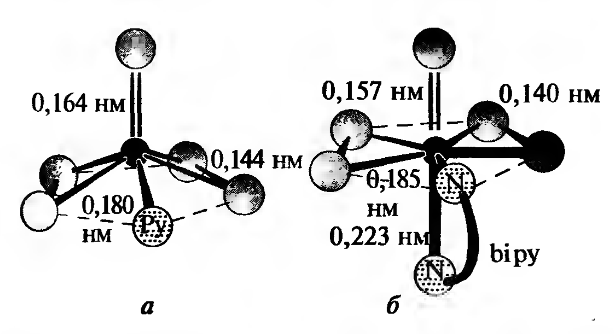


Рис. 23.6. Строение молекул $[CrO(O_2)_2(py)]$ (*а*) и $[CrO(O_2)_2 \cdot (bipy)]$ (*б*)

Степень окисления V (d^1)

Это неустойчивое состояние для хрома; помимо уже упоминавшихся фторидов и оксогалогенидов, оно представлено в основном хроматами щелочных и щелочноземельных металлов с оттенками цвета от синего до черного и красно-коричневым тетрапероксохромат(V)-ионом. Первые содержат тетраэдрический ион $[CrO_4]^{3-}$ и гидролизуются, диспропорционируя на Cr(III) и Cr(VI). Последний может быть выделен в виде более устойчивых солей из щелочных растворов дихромата, обработанных H_2O_2. Эти соли красного цвета содержат парамагнитный додекаэдрический ион $[Cr(O_2)_4]^{3-}$ (КЧ 8 для Cr), изоморфный соответствующим комплексным ионам металлов 5-й группы (с. 329). Группы η^2-O_2 координированы асимметрично, длины связей Cr–O равны 0,185 и 0,195 нм, а O–O — 0,141 нм.

Более тяжелые элементы группы в степени окисления +5 демонстрируют более разнообразную координационную химию, целый ряд соответствующих соединений молибдена представляет значительный интерес для биологии (подробнее см. с. 366). Для получения гексагалогенидных октаэдрических комплексов используют реакции сплавления или реакции в неводных растворителях. Такие комплексы легко гидролизуются, а сродство Mo^V к кислороду проявляется в способности $MoCl_5$ образовывать соединения оксомолибдена(V) зеленого цвета посредством отщепления атома кислорода от подходящих кислородсодержащих веществ. В результате образуется ряд подробно описанных комплексов типа $[MoOCl_3L]$ и $[MoOCl_3L_2]$. Соединения оксомолибдена(V) также получают из водных растворов, например мономеры $[MoOX_5]^{2-}$ (X = Cl, Br, NCS) и димеры с мостиковыми атомами кислорода $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ (рис. 23.7), которые можно рассматривать как производные оранжево-желтого акваиона $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$. Мономерные соединения парамагнитны, причем магнитный момент соответствует одному неспаренному электрону. Двухъядерные комплексы диамагнитны (или лишь незначительно парамагнитны), что предполагает заметное взаимодействие металл — металл либо напрямую, либо через кислородные мостики.

Интерес представляют также октацианокомплексы $[M(CN)_8]^{3-}$ (M = Mo, W), обычно получаемые окислением аналогичных комплексов M^{IV} (с помощью MnO_4^- или Ce^{IV}); их структуры в зависимости от условий и природы катиона варьируются между близкими по энергии квадратной антипризмой и додекаэдром [35].

Степень окисления IV (d^2)

Как и случае степени окисления +5, химия Mo^{IV} и W^{IV} намного разнообразнее химии Cr^{IV}, в основном ограниченной пероксо- и фторидными комплексами. $[Cr(O_2)_2(NH_3)_3]$ (темное красно-коричневое вещество с металлическим блеском) можно получить либо обрабатывая $[Cr(O_2)_4]^{3-}$ теплым водным аммиачным раствором, либо действуя H_2O_2 на аммиачные растворы $(NH_4)_2CrO_4$. Его структура представляет собой пентагональную бипирамиду, в которой пероксо-группы занимают четыре позиции в плоскости, а молекулы NH_3 могут замещаться другими лигандами. Сильно подверженные гидролизу соли, содержащие анион $[CrF_6]^{2-}$, получают прямым фторированием безводного $CrCl_3$ и хлорида щелочного металла.

Известны также в разной степени гидролизуемые соли, содержащие ионы $[MX_6]^{2-}$ (M = Mo, X = F, Cl, Br; M = W, X = Cl, Br), а строение желтых октацианокомплексов вызывает интерес с 1939 г., когда в классическом труде Дж. Хоарда было установлено, что $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ служит первым примером комплекса с КЧ 8. Структура этого комплекса и его аналога с вольфрамом додекаэдрическая (D_{2d}), а их диамагнитные свойства

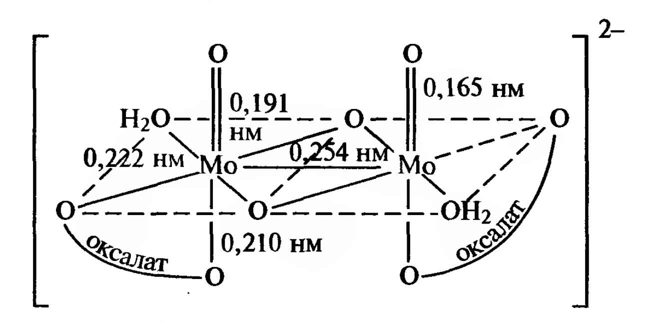


Рис. 23.7. Димер $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ с мостиковыми атомами кислорода, в котором атомы Mo расположены близко друг от друга и обнаружен необычно широкий диапазон длин связей Mo–O: от 0,165 до 0,222 нм

обусловлены расщеплением *d*-орбиталей, что стабилизирует одну из них (например, d_{xy}) до такой степени, что на ней спариваются два *d*-электрона. Однако энергетический барьер между додекаэдрической и квадратно-антипризматической (D_{4d}) структурами мал, и последнюю можно получить, если катионы K^+ замещены на Cd^{2+}. Исследования с помощью спектроскопии ЯМР ^{95}Mo и ^{14}N [35a] показали, что в водном растворе ион имеет структуру додекаэдра и что эквивалентность восьми цианогрупп (указывающая на более симметричную форму D_{4d}), установленная в более раннем исследовании на ядрах ^{13}C, обусловлена быстрым «кувырканием» иона, а не структурной нежесткостью. Фотолиз растворов $[M(CN)_8]^{4-}$, стабильных в других условиях, приводит к потере четырех CN-ионов с образованием октаэдрических оксосоединений, таких как $K_4[MO_2(CN)_4] \cdot 6H_2O$ (M = Mo, W).

Среди других моноядерных комплексов можно упомянуть тетраэдрический $[Mo(NMe_2)_4]$ и октаэдрический $Li_2[Mo(NMe_2)_6] \cdot 2thf$ [36], но в последнее время интерес в химии ионов M^{IV} вызывают трехъядерные оксо-и тиокомплексы Mo и W, в особенности первые. Различают три основные типа таких комплексов. Первый из них основан на фрагменте $[Mo_3O_{13}]$, обнаруженном в акваионах $[M_3O_4(H_2O)_9)]^{4+}$ (M=Mo[1], W). Он содержит треугольник из атомов металла, объединенных связями M–M, с одной стороны «накрытый» одним атомом кислорода, с другой стороны три атома кислорода связывают мостиками каждую пару атомов металла. Наглядно это можно представить либо как восстановленную форму группы M_3, обнаруженной в полиметаллат-ионах, либо как незавершенный комплекс кубаноподобного типа [38] (рис. 23.8). Часть или все девять молекул воды акваиона мо-

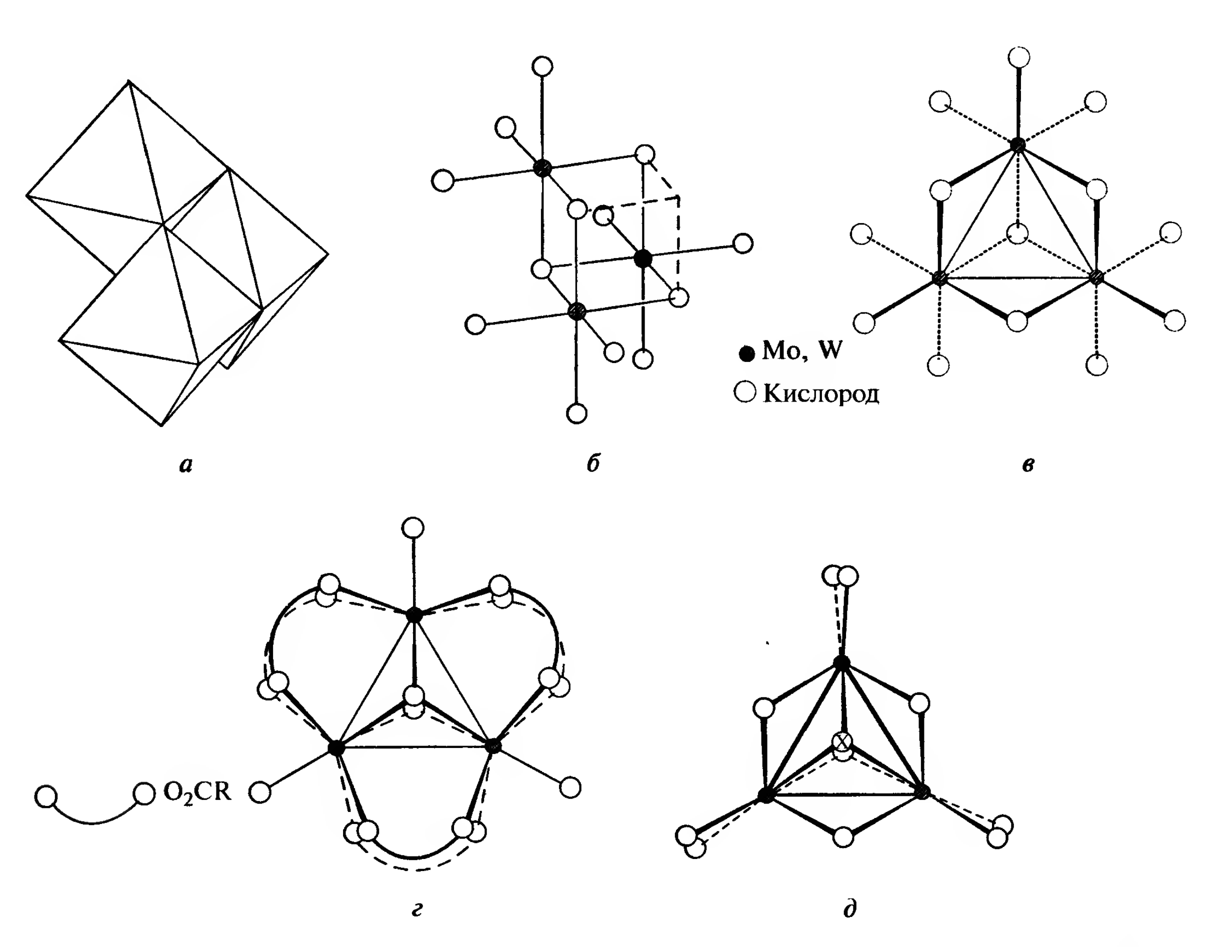


Рис. 23.8. Трехъядерные комплексы Mo^{IV} и W^{IV} со связями M–M. *а*, *б*, *в* — Различные варианты изображения фрагмента $[M_3O_{13}]$: *а* — подчеркнуто сходство с сочлененными по ребрам октаэдрами группы M_3 в полиметаллат-ионах; *б* — показаны мостики $(\mu_3\text{-}O)(\mu_2\text{-}O)_3$ и связи M–M незавершенного кубаноподобного ядра M_3O_4; *в* — выделен треугольный центр (взгляд со стороны незанятой вершины кубоида); *г* и *д* — $[M_3O_2(O_2CR)_6(H_2O)_3]^{2+}$ и $[M_3(\mu_3\text{-}X)(\mu_3\text{-}OR)(OR)_9]$ соответственно (направление взгляда как в *в*)

[1] Описание получения различных акваионов Mo в степенях окисления от +2 до +5 приведено в [37].

гут замещаться рядом лигандов, такими как оксалат, edta и NCS^-. Были получены тиопроизводные [38a], содержащие ядра M_3O_3S, $M_3O_2S_2$, M_3OS_3 и M_3S_4. В смешанных оксо-тио-частицах, как оказалось, атом S всегда занимает μ_3-позицию. Длина связи М–М равна ~0,250 нм для M_3O_4, увеличиваясь до 0,270–0,280 нм для M_3S_4, причем различия между соединениями Mo и W очень малы. Способы получения разнообразны, но обычно включают восстановление из M^{VI} или M^V, часто с использованием $NaBH_4$. Известны также Se- и Te-аналоги соединений Mo, а недавно появилось сообщение о селеновом производном для W [39].

Второй тип трехъядерных соединений, содержащих $[M_3O_2(O_2CR)_6(H_2O)_3]^{2+}$ и получаемых реакцией $M(CO)_6$ (M = Mo, W) с карбоновыми кислотами, включает аналогичный треугольник из атомов металла со связями М–М, но в этом случае «накрытый» атомами μ_3-O с обеих сторон (рис. 23.8,*г*). Можно получить также комплексы, в которых одна или обе эти «шапки» замещены на алкилиденовые группы μ_3-CR. Все такие «двухшапочные» комплексы отличаются своей инертностью.

Третий тип трехъядерных комплексов — это алкоксиды $[M_3(\mu_3\text{-}X)(\mu_3\text{-}OR)(OR)_9]$, (M = Mo, W; X = O, NH) [40]; они также «двухшапочные», но с одиночными мостиками на связях М–М (рис. 23.8,*д*).

Степень окисления III (d^3)

Это наиболее устойчивая и наиболее изученная степень окисления для хрома. Известны тысячи соединений, большинство которых получают из водных растворов. Напротив, соединения молибдена(III) (если они не стабилизированы связыванием М–М) редки, а для вольфрама(III) вообще не получены. Так, Mo (но не W) образует акваион $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$, с помощью которого получают комплексы $[MoX_6]^{3-}$ (X = F, Cl, Br, NCS). Прямой реакцией ацетилацетона с ионом гексахлоромолибдата(III) получают возгоняющийся $[Mo(acac)_3]$. В отличие от своего хромового аналога он окисляется на воздухе с образованием Mo^V. Черный цианид Mo^{III} $K_4Mo(CN)_7 \cdot 2H_2O$ был осажден из водного раствора добавлением этанола. Его магнитный момент (~1,75 μ_B) согласуется с данными для 7-координированного Mo^{III}, в котором снятие вырождения орбиталей t_{2g} вызывает спаривание двух из трех *d*-электронов.

Хром(III) образует устойчивые соли со всеми обычными анионами и дает комплексы практически с любыми частицами, способными отдавать электронную пару. Эти комплексы могут быть анионами, катионами или нейтральными молекулами, и практически все они имеют октаэдрическую структуру (КЧ 6), например:

$[CrX_6]^{3-}$	(X = галогенид, CN, SCN, N_3)
$[Cr(L\text{-}L)_3]^{3-}$	(L-L = оксалат)
$[CrX_6]^{3+}$	(X = H_2O, NH_3)
$[Cr(L\text{-}L)_3]^{3+}$	(L-L = en, bipy, phen)
$[Cr(L\text{-}L)_3]$	(L-L = β-дикетонаты, анионы аминокислот)

Существует также множество комплексов с двумя и более различными лигандами, например пентаammины $[Cr(NH_3)_5X]^{n+}$, которые активно использовались в кинетических исследованиях. Примечательна кинетическая инертность этих комплексов, связанная с наполовину заполненным уровнем t_{2g}, образующимся при октаэдрической d^3-конфигурации. Эта инертность дает возможность выделить многие термодинамически неустойчивые комплексы. Реакции замещения лигандов и перераспределения идут медленно (периоды полупревращения составляют часы). Именно поэтому получение различных твердых изомерных форм соединений было классическим способом установления стереохимии; этим же объясняется повышенное внимание, которое исследователи уделяли прежде комплексам Cr^{III}. Однако по этой же причине такие комплексы не всегда получали прямым путем. Такие соли, как гидратированные сульфат и галогениды, которые должны были бы служить исходными веществами, содержат координированную воду или анионы, не всегда легко замещаемые. Поэтому обычно не применяют простое добавление соответствующего лиганда к водному раствору соли Cr^{III}, хотя в присутствии древесного угля это возможно, например, при получении $[Cr(en)_3]^{3+}$. Альтернативные способы, позволяющие избежать образования инертных промежуточных комплексов, следующие.

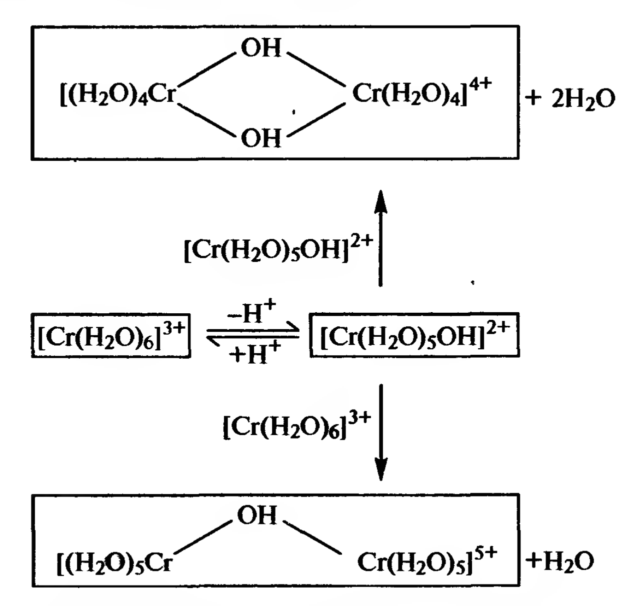
1. *Безводные методы*: аммин- и аминокомплексы можно синтезировать с помощью реакции CrX_3 с NH_3 или амином, а соли анионов $[CrX_6]^{3-}$ лучше всего получать сплавлением CrX_3 с солью щелочного металла.
2. *Окисление Cr(II)*: аммин- и аминокомплексы можно также получить при окислении на воздухе водных смесей $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ (кинетически лабильного) и соответствующих лигандов.

3. *Восстановление Cr (VI)*: CrO_3 и дихроматы обычно используют при приготовлении таких комплексов, как $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ и $(NH_4)\cdot[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]\cdot H_2O$ (соль Рейнеке).

Фиолетовый гексааквакатион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ встречается в хромовых квасцах $Cr_2(SO_4)_3M^I{}_2SO_4\cdot 24H_2O$ (например, $[K(H_2O)_6][Cr(H_2O)_6][SO_4]_2$), но в гидратированных солях и водных растворах более обычны зеленые частицы, получаемые при вытеснении части молекул воды другими лигандами. Так, обычная форма гидратированного хлорида — темно-зеленый *транс*-$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl\cdot 2H_2O$; известны и другие изомеры (см. с. 261).

Ион Cr(III) — наиболее типичный ион с конфигурацией d^3, поэтому его электронные спектры и магнитные свойства тщательно изучены [41] (см. дополнение 23.2). Данные для наиболее характерных комплексов представлены в табл. 23.6.

Одно из самых типичных свойств Cr(III) — его склонность к гидролизу и образованию полиядерных комплексов, содержащих мостики OH^-. Предполагают, что это происходит при потере протона из координированной молекулы воды, после чего происходит координация полученного таким образом OH^- с вторым катионом:



О легкости удаления протона можно судить по тому факту, что гексааква-ион ($pK_a \approx 4$) является практически такой же по силе кислотой, как муравьиная. Могут происходить дальнейшее депротонирование и полимеризация, и при увеличении pH конечным продуктом становится гидратированный оксид хрома(III) или «гидроксид хрома». Его образование объясняет, почему аминокомплексы не получают простым добавлением амина к водному раствору Cr^{III}. Методами, обычно начинающими с Cr^{II}, получают биядерные соединения, например $[(en)_2Cr(\mu_2\text{-}OH)_2Cr(en)_2]$ и $[(NH_3)_5Cr(\mu\text{-}OH)Cr(NH_3)_5]X_5$. Магнитные моменты этих комплексов зависят от температуры, а их значения несколько ниже, чем обычные для октаэдрического Cr^{III}, что указывает на слабое антиферромагнитное взаимодействие через изогнутые мостики Cr–O(H)–Cr. Более сильное антиферромагнитное взаимодействие (магнитный момент на атом металла при комнатной температуре ~1,3 μ_B, уменьшающийся до 0 при температуре ниже 100 К) обнаружено у производного второго соединения с кислородными мостиками.

$$\underset{\text{красный}}{[(NH_3)_5Cr(\mu\text{-}OH)Cr(NH_3)_5]^{5+}} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{синий}}{[(NH_3)_5Cr\text{–}O\text{–}Cr(NH_3)_5]^{4+}}$$

Линейный мостик Cr–O–Cr, очевидно, допускает спаривание *d*-электронов двух атомов металла посредством d_π–p_π-связей намного легче, чем изогнутый мостик Cr–(OH)–Cr. Голубой $[LCr(\mu_2\text{-}O)\cdot(\mu_2\text{-}O_2CMe)_2CrL]$ (L = 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононан) получен аналогичным образом — депротонированием образца розового цвета с мостиками OH, но поскольку мостик Cr–O–Cr образует угол 120°, наблюдается лишь слабое антиферромагнитное взаимодействие [43].

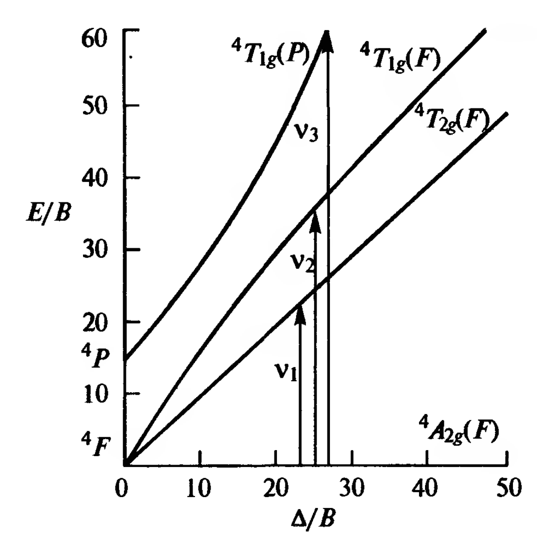
Примеры атомов O, участвующих в π-механизме антиферромагнитного взаимодействия, можно также найти среди трехъядерных соединений Cr^{III}.

Таблица 23.6. Данные спектроскопии для типичных октаэдрических комплексов хрома(III)

Комплекс	Цвет	ν_1, см$^{-1}$	ν_2, см$^{-1}$	ν_3, см$^{-1}$	Δ_o, см$^{-1}$	*B*, см$^{-1}$	μ, μ_B (комн. темпер.)
$K[Cr(H_2O)_6][SO_4]_2\cdot 6H_2O$	Фиолетовый	17 400	24 500	37 800	17 400	725	3,84
$K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$	Красновато-фиолетовый	17 500	23 900		17 500	620	3,84
$K_3[Cr(NCS)_6]\cdot 4H_2O$	Пурпурный	17 800	23 800		17 800	570	3,77
$[Cr(NH_3)_6]Br_3$	Желтый	21 550	28 500		21 550	650	3,77
$[Cr(en)_3]I_3\cdot H_2O$	Желтый	21 600	28 500		21 600	650	3,84
$K_3[Cr(CN)_6]$	Желтый	26 700	32 200		26 700	530	3,87

Дополнение 23.2. Электронные спектры и магнитные свойства хрома(III)

В октаэдрическом поле терм ^4F основного состояния свободного иона d^3 расщепляется на термы A и два T, что наряду с термом $^4T(P)$ возбужденного состояния (рис. А) обусловливает возможность трех разрешенных по спину d–d-переходов, один из которых (с наименьшей энергией) непосредственно соотносится с параметром расщепления кристаллическим полем Δ (или 10 *Dq*).



$\nu_1 = {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}(F) = \Delta$

$\nu_2 = {}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$

$\nu_3 = {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$

Рис. А. Диаграмма энергетических уровней для иона d^3 в октаэдрическом кристаллическом поле

Отнесение наблюдаемых полос к этим переходам позволяет оценить величину B (параметр «межэлектронного отталкивания» Рака). Его значение (табл. 23.6) всегда ниже значения для свободного иона (1030 см$^{-1}$), поскольку при комплексообразовании происходит делокализация заряда d-электрона и уменьшается межэлектронное отталкивание.

Магнитный момент основного терма ^4A, должен быть близок к спиновому значению 3,87 μ_B и независим от температуры. На практике для моноядерных соединений эти ожидания расходятся с реальностью. Как уже отмечалось для октаэдрических комплексов ванадия(III), третья (высокоэнергетическая) полоса спектра обычно полностью или частично перекрыта более интенсивным поглощением, обусловленным переносом заряда.

Помимо уже упомянутых термов существует ряд дублетных термов, и в ионах Cr^{3+} рубина (корунд α-Al_2O_3, в котором небольшая часть ионов Al^{3+} замещена ионами Cr^{3+}) два из них (^2E_g и $^2T_{1g}$) расположены ниже, чем $^4T_{2g}$. Ионы, возбужденные до уровня $^4T_{2g}$, могут переходить обратно на основной уровень; переход сопровождается самопроизвольным *спонтанным испусканием излучения*. Однако некоторые ионы вместо этого переходят на дублетные уровни, причем незначительная разница в энергии превращается в колебания решетки. Скорость спонтанного перехода с дублетных уровней на основной, однако, низка, поскольку соответствует запрещенному по спину переходу, но может быть увеличена взаимодействием с фотонами той же энергии, что и у фотонов, которые должны испускаться (*вынужденное испускание*).

Этот процесс применяется в рубиновом лазере [42], в котором рубиновый стержень подвергается действию интенсивного излучения соответствующей частоты, чтобы постоянно возбуждать ионы Cr^{3+} до терма $^4T_{2g}$. Это *оптическое накачивание* приводит к постоянному росту заселенности дублетных уровней. Через соответствующие интервалы фотоны от малой части ионов, которые спонтанно переходят с дублетных уровней, отражаются зеркалами обратно в стержень, где они взаимодействуют с возбужденными ионами, способствуя их переходу в основное состояние. Это приводит к вспышке крайне интенсивного излучения, которое является монохроматическим, когерентным и практически не расходящимся.

Например, $(PPh_4)_2Na[Cr_3(SCH_2CH_2O)_6]$ состоит из трех октаэдров с общими гранями, в которых атомы Cr^{III} расположены линейно, а лиганды с донорными атомами O и S расположены таким образом, что все мостиковые атомы — это атомы кислорода [44] (рис. 23.9,*а*). Целый ряд «основных» карбоксилатов с общей формулой $[Cr_3O(RCOO)_6L_3]^+$ демонстрирует слабые взаимодействия и имеет структуру (рис. 23.9*б,в*), обычную для карбоксилатов других атомов M^{III} и содержащую центральный атом μ_3-O [45].

Гидролизованные полиядерные комплексы Cr^{III} имеют большое значение в промышленном получении красителей и дубильных веществ. В первом случае они служат протравкой для красителя. В производстве кожи необходимо обрабатывать шкуры животных для предотвращения гниения, чтобы они были мягкими после высушивания. Традиционно в этих целях использовался танин (отсюда и название процесса: «tanning» (англ.) — дубление), но к концу XIX в. он был вытеснен растворами сульфата хрома(III). После вымачивания в серной

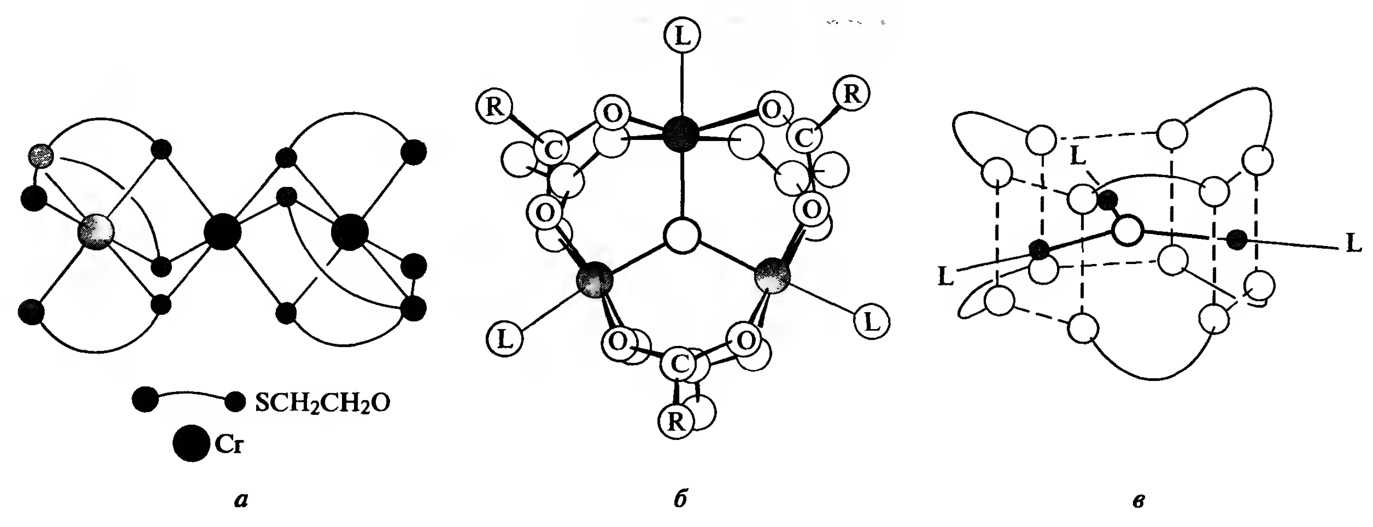


Рис. 23.9. Трехъядерные соединения Cr^{III}: *а* — $[Cr_3(SCH_2CH_2O)_6]^{3-}$, *б* и *в* — альтернативные изображения $[Cr_3(\mu_3\text{-}O)(O_2CR)_6]^+$

кислоте шкуры насыщаются раствором, содержащим Cr^{III}. Раствор постепенно делают щелочным, при этом образуются полиядерные комплексы и связывают мостиками соседние цепочки белков, в основном координируясь к их карбоксильным группам.

Бóльшая часть химии Mo^{III} и W^{III} рассматривает частицы со связями M≡M [46], которые широко изучаются уже более десяти лет. В соединениях M_2X_6 обычно встречаются X = NR_2, OR, CH_2SiMe_3, SAr, недавно обнаружен SeAr [47]. Как правило, такие соединения чувствительны и к кислороду, и к влаге. Обычный способ их получения включает реакцию галогенидов металлов с $LiNR_2$ с последующим замещением лигандов в полученном таким способом $M_2(NR_2)_6$. Продуктам этих реакций соответствует формула $X_3M{\equiv}MX_3$, причем две половинки MX_3 находятся в заторможенной (шахматной) ориентации по отношению друг к другу. Тройную связь $\sigma^2\pi^4$ легко представить с помощью диаграммы МО (см. рис. 23.12, с. 364), если считать, что два иона металла с конфигурацией d^3 дают 6 электронов для образования связи M–M. Иногда могут добавляться нейтральные лиганды, при этом образуются соединения $LX_3M{\equiv}MX_3L$, а димеризацией $M_2(OR)_6$ был получен ряд четырехъядерных продуктов.

$$(OR)_3M{\equiv}M(OR)_3 + (OR)_3M{\equiv}M(OR)_3 \rightleftharpoons (RO)_2M(\mu\text{-}OR)\ldots$$

(OR)3 (OR)3
M M
/// + ///
M M
(OR)3 (OR)3
⇌
R
O
(RO)2 M——M (OR)2
RO OR
(RO)2 M——M (OR)2
O
R

Точная форма ядра M_4 может меняться от квадрата до «бабочки» вследствие частичного замещения групп OR галогенидами, но, по-видимому, никогда не бывает тетраэдрической [48].

Другой тип соединений с тройной связью представлен пурпурным необычно устойчивым к действию воздуха $Cs_2[Mo_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$, получаемым по реакции $K_4MoCl_8 \cdot 2H_2O$ и CsCl в водном растворе H_3PO_4. Катион имеет двухъядерную структуру, более распространенную в двухвалентных карбоксилатах (см. ниже), а связь M≡M дополнена фосфатными мостиками.

Здесь уместно также упомянуть важные молекулярные аналоги фаз Шеврёля [49], хотя формально степень окисления металла в них равна $2^2/_3$. $M_6S_8(PEt_3)_6$ (M = Mo, W) имеет такое же октаэдрическое ядро $[M_6S_8]$, как и фазы Шеврёля (с добавлением терминального фосфина к каждому атому металла), но без тригонального удлинения, наблюдаемого в последних (с. 351). И те и другие кластеры 20-электронные, следовательно, искажение возникает вследствие межкластерного взаимодействия, отсутствующего в молекулярных соединениях, а не из-за того, что числа кластерных электронов недостаточно для образования связей M–M вдоль всех 12 ребер октаэдра.

Степень окисления II (d^4)

Хром в этой степени окисления в водных растворах демонстрирует свойства сильного восстановителя (катион Cr^{II}); кроме того, он склонен к образованию двухъядерных соединений с кратными связями металл–металл. Эта склонность еще замет-

ней проявляется у молибдена, но как это ни удивительно, значительно менее характерна для вольфрама[1)], хотя одинарные связи М–М присутствуют в кластерах дигалогенидов $[M_6X_8]^{4+}$ для Mo и W (с. 355).

За исключением нитрата, который не был получен из-за внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций, простые гидратированные соли хрома(II) небесно-голубого цвета лучше всего синтезировать реакцией соответствующей разбавленной кислоты с чистым металлическим хромом при тщательном удалении воздуха. Образуется ряд комплексов, особенно с N-донорными хелатными лигандами с типичными составами $[Cr(L\text{-}L)_3]^{2+}$ и $[Cr(L\text{-}L)_2X_2]$. Эти и другие комплексы Cr^{II} обычно крайне чувствительны к окислению на воздухе в присутствии влаги, но значительно устойчивей в сухом виде. Вероятно, наиболее устойчив к присутствию воздуха светло-голубой сульфат гидразиния $(N_2H_5)_2Cr^{II}(SO_4)_2$. В твердом состоянии он содержит линейные цепи Cr^{II}, соединенные мостиковыми ионами SO_4^{2-}:

Большинство комплексов Cr^{II} октаэдрические и могут быть либо высокоспиновыми ($t_{2g}^3e_g^1$), либо низкоспиновыми (t_{2g}^4). Для первых характерны магнитные моменты 4,90 μ_B и спектры в видимой и УФ-областях, состоящие из широкой полосы в области 16 000 $см^{-1}$ и другой полосы в области ~10 000 $см^{-1}$. Поскольку ион d^4 в правильном октаэдрическом поле может давать только один *d–d*-переход, ясно, что происходит некоторое понижение симметрии. Действительно, это возможно вследствие эффекта Яна–Теллера, даже если атом металла окружен шестью эквивалентными донорными атомами. Расщепление терма ^5D свободного иона показано на рис. 23.10, а две наблюдаемые полосы относятся к переходам $^5B_{2g} \leftarrow {}^5B_{1g}$, $^5E_g \leftarrow {}^5B_{1g}$ (перекрываются) и $^5A_{1g} \leftarrow {}^5B_{1g}$ соответственно. Низкоспиновые интенсивно окрашенные соединения, такие как $K_4[Cr(CN)_6] \cdot 3H_2O$ и $[Cr(L\text{-}L)_3]X_2 \cdot nH_2O$ (L-L = bipy, phen; X = Cl, Br, I) имеют магнитные моменты в интервале 2,74–3,40 μ_B и электронные

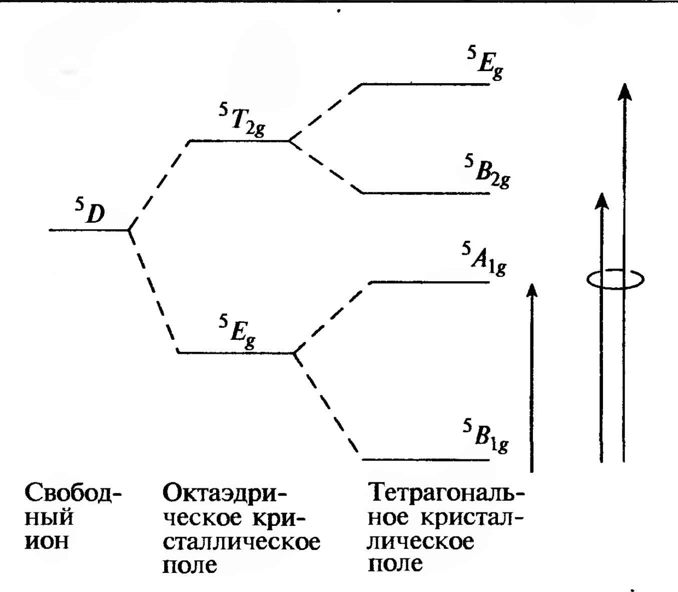


Рис. 23.10. Расщепление в кристаллическом поле терма ^5D для иона d^4

спектры, четко подтверждающие наличие сильного π-связывания, как этого и следовало ожидать в присутствии таких лигандов.

Хотя искаженная октаэдрическая геометрия, безусловно, наиболее типична для Cr^{II}, однако встречаются и другие варианты координации (см. табл. 23.2, с. 340).

Одно из самых известных соединений Cr^{II}, часто используемое в качестве исходного для синтеза других производных Cr^{II}, — ацетат, получаемый, в свою очередь, добавлением ацетата натрия к водному раствору соли Cr^{II}. Красный цвет гидратированного ацетата резко отличает его от простых солей голубого цвета. Это отличие связано с его двухъядерной мостиковой структурой (рис. 23.11,*а*). Такая же структура у желтого $[Mo_2(\mu,\eta^2\text{-}O_2CMe)_4]$, получаемого при действии уксусной кислоты на $[Mo(CO)_6]$. Другие карбоксилаты Cr и Mo подобны рассмотренным выше; двухъядерную структуру имеют также желтые соли щелочных металлов с анионом $[Cr_2(CO_3)_4]^{4-}$ и розовый $K_4[Mo_2(SO_4)_4] \cdot 2H_2O$, в этих комплексах оксоанионы CO_3^{2-} и SO_4^{2-} служат мостиковыми группами. По-видимому, фиолетовый дигидрат, получаемый частичной дегидратацией синего «двойного сульфата» $Cs_2SO_4 \cdot CrSO_4 \cdot 6H_2O$, относится к этому же типу (хотя точная его структура не установлена), тогда его формулу более правильно записывать в виде $Cs_4[Cr_2(\mu,\eta^2\text{-}SO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$. Соединение $[NBu_4]_2[Cr(NCS)_4]$ существует в двух формах, в которых обычное соотношение между структурой и цветом солей Cr^{II} меняется на об-

[1)] Основная причина их малочисленности в том, что для W неизвестен двухъядерный ацетат, который в случае Mo служит самым распространенным исходным веществом при получении димеров с четверными связями.

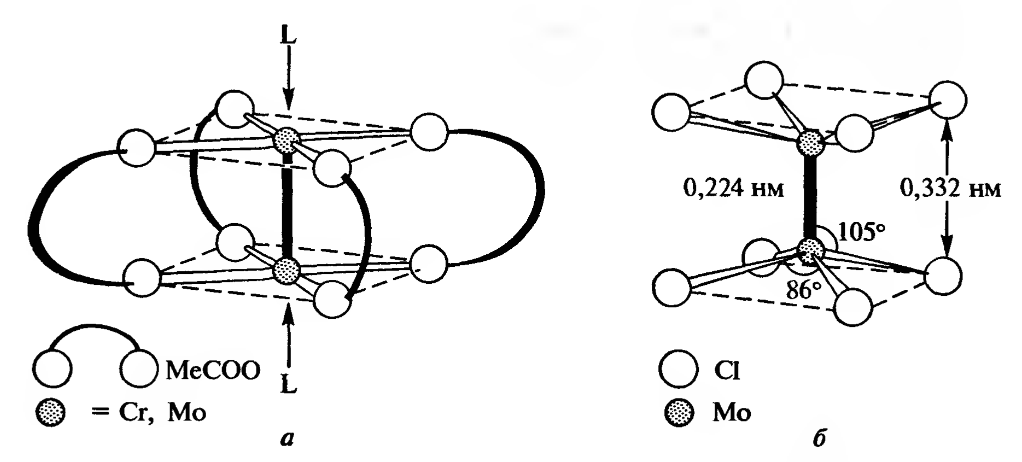


Рис. 23.11. *а* — $[M_2(\mu,\eta^2\text{-}O_2CMe)_4]$, M = Cr, Mo. Для Cr, в отличие от Mo, гидрат и другие аддукты могут быть образованы присоединением H_2O (или в общем случае L), как указано стрелками; *б* — $[Mo_2Cl_8]^{4-}$

ратное [49a]. Красная форма содержит одноядерный плоский ион $[Cr(NCS)_4]^{2-}$, в то время как в синей форме присутствует двухъядерный ион $[(NCS)_3Cr(\mu\text{-}NCS)_2Cr(NCS)_3]^{4-}$ с мостиковыми тиоцианат-ионами (т. 1, с. 304).

В результате реакции концентрированной HCl и ацетата молибдена при 0 °C образуется диамагнитный красный анион $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ (рис. 23.11,*б*), в котором две группы $MoCl_4$ находятся в заслоненной ориентации по отношению друг к другу и

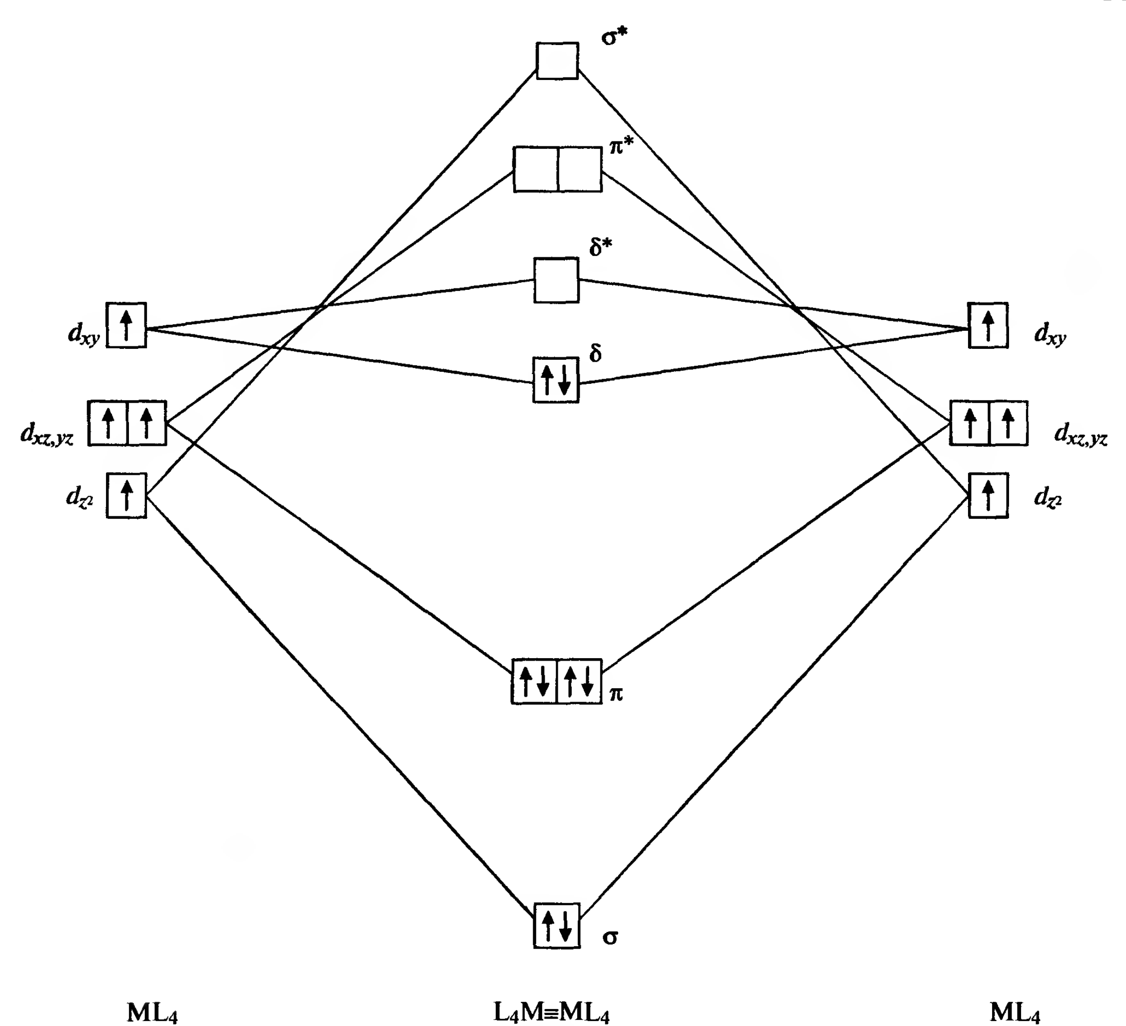


Рис. 23.12. Упрощенная диаграмма МО, показывающая образование четверной связи М–М в системах M_2L_8 ионов металла d^4 с конфигурацией основного состояния $\sigma^2\pi^4\delta^2$. Предполагается, что орбиталь $d_{x^2-y^2}$ вместе с p_x-, p_y- и s-орбиталями ионов металла участвует в образовании σ-связей М–L

объединены только связью Mo–Mo. При несколько более высокой температуре (~50 °C) указанные выше реагенты образуют также ион $[Mo_2Cl_8H]^{3-}$, имеющий структуру $[M^{III}{}_2Cl_9]^{3-}$ (см. рис. 23.4), в которой один из мостиковых атомов Cl замещен атомом H.

В настоящее время для Cr^{II} и Mo^{II}, в особенности для последнего, известен широкий ряд двухъядерных соединений с разнообразными мостиковыми группами, среди которых не только группы O–C–O карбоксилатов, но также и N–C–O, N–C–N, N–N–N и C–C–O, или подобно $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ вообще без мостиковых групп. W^{II} также образует сравнительно небольшое число комплексов, хорошо известны аналоги изоэлектронных Re^{III} и Tc^{III} (с. 388–389). Соединения Cr^{II} (с мостиками или без них) диамагнитны, а расстояние M–M очень короткое; таким образом, очевидно существование связей M–M, изучению природы которых уделялось значительное внимание [46]. Лучшее простое описание систем с конфигурацией d^4 приведено на рис. 23.12. Предполагают, что $d_{x^2-y^2}$-орбиталь используется для образования σ-связей с лигандами, а четыре *d*-электрона каждого атома металла участвуют в образовании четверной связи ($\sigma + 2\pi + \delta$). Такое объяснение впервые было предложено Б. Фиггисом и Р. Мартином для связывания в двухъядерном ацетате хрома(II) [*J. Chem. Soc.*, 3837–3846 (1956)]. Характерный красный цвет, обусловленный поглощением в видимой области при 19 000 $см^{-1}$, относится к переходу $\sigma^2\pi^4\delta\delta^* \leftarrow \sigma^2\pi^4\delta^2$. Аналогичное объяснение дано и для полосы поглощения при 14 300 $см^{-1}$, обусловливающей синий цвет $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (с. 388).

Заслоненная ориентация, отмеченная в $[Mo_2Cl_8]^{4-}$, подтверждает такую схему образования связей, поскольку без δ-связи эта конфигурация была бы неблагоприятна по стерическим причинам. Ряд экспериментальных методов, в том числе поляризационная спектроскопия монокристаллов, фотоэлектронная спектроскопия и эмиссионная рентгеновская спектроскопия, были использованы для дальнейшего поиска доказательств этой точки зрения. Точно определенные расстояния M–M служат самым доступным указанием на прочность связи. Самые короткие и, следовательно, самые прочные связи обнаружены в соединениях без аксиальных лигандов (как на рис. 23.11,*б* или 23.11,*а*, но без лигандов L). В соединениях димолибдена(II), не склонных к присоединению осевых лигандов, расстояния M–M находятся в диапазоне 0,204–0,220 нм (для аналогичных известных соединений W^{II} расстояние W–W примерно на 0,010 нм больше), в то время как в соединениях дихрома(II) расстояние M–M попадает в один из двух диапазонов: 0,183–0,200 и 0,220–0,250 нм. Более длинные расстояния Cr–Cr относятся к карбоксилатам Cr^{II}, и, хотя атом металла меньше по размеру, они длиннее, чем в карбоксилатах Mo^{II} [1)]. Карбоксилаты Cr(II) легко образуют аксиальные аддукты, а измерение магнитной восприимчивости показывает, что ацетат обладает слабыми парамагнитными свойствами, что недавно было подтверждено методом ЯМР с переменной температурой [50]. Это подразумевает частичное заселение низких по энергии триплетных уровней ($S = 1$, два неспаренных электрона) и четко указывает на более слабое взаимодействие M–M по сравнению с Mo^{II} и другими двухъядерными соединениями Cr^{II} с более короткими расстояниями M–M. Однако, является ли это следствием взаимодействия другого *типа* в карбоксилатах Cr^{II} (антиферромагнитного взаимодействия между высокоспиновыми ионами Cr^{2+}) или же просто слабым четверным связыванием, еще однозначно не решено.

Наблюдаются также интересные спиновые переходы: хотя красновато-фиолетовый $[CrI_2(dmpe)_2]$ (dmpe = 1,2-бис(диэтилфосфиноэтан) является высокоспиновым (μ (295 K) = 4,87 μ_B) при комнатной температуре, он совершенно неожиданно становится низкоспиновым (μ (90 K) = 2,82 μ_B) при ~170 K [51]. Спиновый переход, первый для металла второго переходного ряда, также наблюдался в *цис*-$[Mo(OPr^i)_2(bipy)_2]$, причем уменьшение μ_e происходит менее резко: от 1,96 μ_B при 305 K до 1,04 μ_B при 91 K. Предполагается [52], что вследствие π-донорных свойств алкоксидных лигандов t_{2g}-орбитали расщепляются на два уровня (две ниже и одна выше), а затем устанавливается равновесие между диамагнитной конфигурацией, в которой четыре *d*-электрона спарены на двух нижних орбиталях, и

[1)] Для проведения систематического сравнения соединений разных металлов Ф. Коттон предложил в качестве критерия отношение расстояний M–M в соединении и в металле (так называемая концепция «formal shortness ratio» — FSR). Соединения $[Cr_2(2\text{-MeO-5-MeC}_6H_3)_4]$ и $Li_6[Cr_2(C_6H_4O)_4]Br_2 \cdot 6Et_2O$ имеют практически одно и то же, самое короткое из известных, расстояние M–M, равное 0,183 нм, что дает наименьшее значение FSR = 183/256 = 0,715. В $[Mo_2(\mu,\eta^2\text{-}O_2CMe)_4]$ FSR = 211/278 = 0,759, но в $[Cr_2(\mu,\eta^2\text{-}O_2CMe)_4] \cdot 2H_2O$, наоборот, FSR = 236/256 = 0,922. Для сравнения: самыми прочными гомоядерными связями, для которых энергии связи достаточно точно определены, являются N≡N и C≡C, их FSR равны 110/140 = 0,786 и 120,6/154 = 0,783 соответственно.

парамагнитной конфигурацией, в которой один электрон занимает верхнюю орбиталь.

В то же время слабый ферромагнетизм наблюдается у ряда хлоро- и бромокомплексов типа $M_2[CrX_4]$ (где М — протонированные амины и катионы щелочных металлов, X = Cl, Br), которые аналогичны ранее изученным комплексам меди(II) (с. 514). Их магнитные моменты при комнатной температуре составляют $\sim 6\,\mu_B$ (по сравнению с $4{,}9\,\mu_B$, ожидаемого для «магнитно разбавленного» Cr^{II}) и заметно растут при понижении температуры, причем ферромагнитные взаимодействия, очевидно, передаются через мостики Cr–Cl–Cr. Электронные спектры демонстрируют обычное поглощение, ожидаемое для тетрагонально искаженных октаэдрических комплексов Cr^{II}, но с двумя узкими интенсивными типично перекрывающимися полосами с более высокими энергиями (15 500 и 18 500 $см^{-1}$). Их относят к запрещенным по спину переходам, усиленным из-за магнитного обмена.

Среди металлоорганических соединений встречаются комплексы, в которых металл проявляет еще более низкие степени окисления (I, 0, –I, –II, с. 340, 368).

23.3.8. Биологическая активность и связывание азота

Оказалось, что хром(III) относится к важным микроэлементам [52a] в метаболизме млекопитающих и вместе с инсулином отвечает за удаление глюкозы из крови. Было обнаружено, что вольфрам также играет определенную роль в некоторых ферментах, которые превращают CO_2 в муравьиную кислоту. Однако с точки зрения биологической активности интерес в этой группе элементов, несомненно, фокусируется на молибдене.

В метаболизме животных оксомолибдоферменты служат катализаторами ряда процессов окисления. Эти оксидазы содержат Mo^{VI}, связанный с концевыми атомами O и S; оказалось, что их действие включает потерю атома O или S с одновременным восстановлением до Mo^{V} или Mo^{IV}. Однако наибольшее внимание привлекла роль молибдена в связывании азота.

Подсчитано, что каждый год биологически фиксируется около 150 млн т азота по сравнению с 120 млн т, которые связываются в промышленном способе Габера (т. 1, с. 395). В обоих случаях N_2 превращается в NH_3, что требует разрыва тройной связи N≡N, имеющей наибольшую энергию диссоциации (945,41 кДж·$моль^{-1}$) среди всех гомоядерных двухатомных молекул. Расход энергии неизбежен вне зависимости от того, как осуществляется связывание. В процессе Габера это достигается высокими температурами и давлением, в природе — расходом 1 кг глюкозы на каждые 14 г связанного азота, но это происходит *при обычных условиях.* Именно в этом факте кроется экономический стимул к разгадке механизма естественного процесса.

Связывание азота происходит у множества бактерий, наиболее известны из них *Rhizobium*, найденные в клубеньках на корнях бобовых растений, таких как бобы, соя и клевер. Основные компоненты, присутствующие в этих и других азотфиксирующих бактериях, следующие:

1) аденозинтрифосфат (АТФ) — чрезвычайно активный переносчик энергии (т. 1, с. 492), действующий путем гидролиза, что требует присутствия ионов Mg^{2+};
2) ферредоксин $Fe_4S_4(SR)_4$ (с. 430) — эффективный переносчик электронов, который в искусственных системах можно заменить на восстановители типа дитионита $[S_2O_4]^{2-}$;
3) металлофермент.

Этими металлоферментами являются нитрогеназы, которые были выделены в активной форме из нескольких разных бактерий и в чистом виде из ряда бактерий.

Присутствие Mo не является обязательным во всех случаях [53] (так, например, известна нитрогеназа ванадия, см. с. 333), но очевидно, что Mo служит необходимым компонентом большинства нитрогеназ, хотя его точная функция остается неясной. Эти нитрогеназы молибдена состоят из двух белков. Один из них, содержащий Fe и не содержащий Mo (известен как «Fe-белок»), желтого цвета и крайне чувствительный к присутствию воздуха. Его молекулярная масса около 60 000, а структура включает кластер Fe_4S_4, подобный ферредоксину. Другой белок содержит как Mo, так и Fe (известен как «MoFe-белок»). Он коричневого цвета, чувствителен к действию воздуха, его молекулярная масса находится в интервале 220 000–240 000, и в нем находится центр восстановления N_2 [1)]. Большинство выделенных форм «MoFe-белка» содержат два атома Mo и примерно по 30 атомов Fe и S. Эти атомы располагаются по шести центрам: 4 так

[1)] Выделенные нитрогеназы будут восстанавливать и другие частицы, содержащие тройную связь (CN^- и N_3^-), а также ацетилены до олефинов.

называемых Р-кластера, построенных из фрагментов Fe_4S_4, и два FeMo-*кофактора* (FeMoco), в которых молибден, как полагают, присутствует в форме Mo^{IV}. К сожалению, исследование структур этих белков осложняется из-за крайней чувствительности нитрогеназы к кислороду и трудности получения чистых кристаллических производных из биологических материалов. (Очевидно, что бактерии защищают нитрогеназу от кислорода в процессе дыхания $O_2 \rightarrow CO_2$, но в присутствии большого количества кислорода система не справляется и связывание азота прекращается.) Поэтому недавнее определение структуры нитрогеназы из *Azotobacter vinelandii* [54] является замечательным достижением рентгеновской кристаллографии, основанным на полученных ранее результатах методами ЭПР, мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (анализ «дальней тонкой структуры спектра поглощения», EXAFS) [55].

Оказалось, что каждый из двух FeMo-кофакторов содержит незавершенные кубаноподобные кластеры Fe_4S_3 и Fe_3MoS_3. Они связаны двумя S-мостиками и третьим мостиковым атомом (Y), не идентифицированным однозначно; возможно, это высокоупорядоченный атом O или N либо менее упорядоченный атом S. Три атома из каждого кластера находятся достаточно близко друг к другу для образования взаимодействующих пар через мостик (рис. 23.13,*б*). Р-кластеры образуют две пары, причем каждая состоит из двух кубических кластеров Fe_4S_4, связанных двумя тиоловыми мостиками цистеина и дисульфидной связью (рис. 23.13,*а*). Разрушение и повторное образование этого дисульфидного мостика *могло бы* обусловить механизм двухэлектронного процесса восстановления. Исследования методом мёссбауэрской спектроскопии заставляют предположить, что в своей наиболее восстановленной форме атомы железа Р-кластеров имеют степень окисления +2, что не встречается в биологических системах Fe_4S_4. Восстановление N_2, очевидно, включает следующие этапы:

1) восстановление ферредоксином кластера Fe_4S_4 Fe-белка, который размещается в открытой позиции на поверхности белка;
2) одноэлектронный перенос из Fe-белка в Р-кластерную пару FeMo-белка с помощью процесса, включающего гидролиз АТФ;
3) двухэлектронный перенос в пределах FeMo-белка от Р-кластерной пары (окружение которой в основном гидрофобно) к FeMo-кофактору (окружение в основном гидрофильно);
4) электронный и протонный перенос к молекуле N_2, которая, несомненно, присоединена к FeMo-кофактору.

Реакцию в целом можно представить так:

$$N_2 + 8H^+ + 8e^- + 16Mg\text{-АТФ} \longrightarrow 2NH_3 + H_2 + 16(Mg\text{-АДФ} + P_i)$$

P_i — неорганический фосфат.

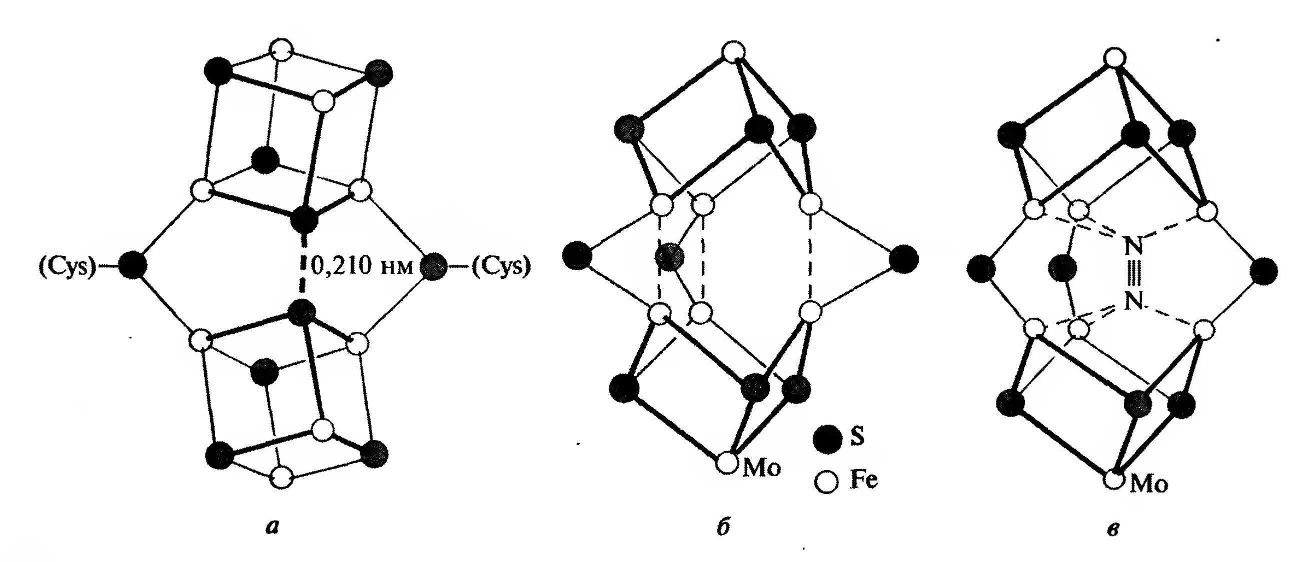


Рис. 23.13. Металлсодержащие центры в FeMo-белке нитрогеназы. *а* — Р-кластерная пара. Каждый из 4 внешних атомов Fe координирован с атомом S цистеина. *б* — FeMo-Кофактор (Y, вероятно, S, O или N). Длина мостиков Fe–Fe в диапазоне 0,240–0,260 нм, что указывает на слабое взаимодействие Fe–Fe. Mo достигает КЧ 6 за счет образования связей с атомом N (гистидина) и двумя атомами O (из хелатирующего гомоцитрата), в то время как Fe на другом конце кофактора тетраэдрически координирован за счет присоединения цистеина. *в* — Возможный интермедиат, образующийся при взаимодействии N_2 с FeMo-кофактором

Некоторые аспекты процесса, которые еще нуждаются в уточнении, таковы: детали механизма переноса электронов между окислительно-восстановительными центрами; пути поступления и удаления N_2, NH_3 и H_2 (вероятно, необходимы структурные перестройки); роль Mg-АТФ и природа взаимодействия между N_2 и FeMo-кофактором, играющего центральную роль в процессе в целом. Убедительные аргументы были выдвинуты в подтверждение образования промежуточного соединения, включающего два атома Mo, связанных с N_2 [56], хотя в установленной структуре атомы Mo расположены слишком далеко друг от друга для образования двухъядерного интермедиата такого типа. С другой стороны, разумным кажется предположение [55], что восстановленная форма FeMo-кофактора может быть достаточно открытой в центре, чтобы стало возможным внедрение N_2 с образованием мостикового промежуточного соединения, в котором взаимодействие Fe–N заменяет слабые связи Fe–Fe (рис. 23.13,*в*). Сопутствующее ослабление связи N≡N способствует последующему восстановлению мостиковой молекулы N_2.

С уверенностью можно ожидать новых результатов в этой области.

23.3.9. Металлоорганические соединения [57, 58]

Для элементов этой группы известно достаточно много соединений с σ-связями M–C, но все они очень неустойчивы (соединение MMe_6 известно только для W, оно взрывается на воздухе и может детонировать в вакууме), если не стабилизированы либо лигандами без β-водородных атомов (с. 266), либо димеризацией и образованием связей M–M. Так, триметилсилилметил (tms, $-CH_2SiMe_3$) образует $[Cr(tms)_4]$ и димеры $[(tms)_3M{\equiv}M(tms)_3]$ (M = Mo, W). Однако, как и для элементов предыдущей группы, основная часть химии металлоорганических соединений связана с металлами в низких степенях окисления, стабилизированных π-связывающими лигандами, такими как CO, циклопентадиенил и для этой группы η^6-аренами. Цианиды обсуждались на с. 357–363.

Устойчивые бесцветные кристаллические гексакарбонилы $M(CO)_6$ получают восстановительным карбонилированием соединений (часто галогенидов) металлов в высокой степени окисления. Они имеют октаэдрическую структуру и диамагнитны, как и следовало ожидать на основании правила 18 электронов (с. 459). Возможно замещение карбонильных групп либо π-донорными, либо σ-донорными лигандами. При этом образуется большое число соединений с общей формулой $[M(CO)_{6-x}L_x]$ или $[M(CO)_{6-2x}(L\text{-}L)_x]$ (например, L = NO, NH_3, CN, PF_3; L-L = bipy, бутадиен). Таким способом получают ионы $[M(CO)_5X]^-$ (X = галоген, CN и SCN). Реакцией галогенов с $[Mo(CO)_6]$ или $[W(CO)_6]$ (но не с $[Cr(CO)_6]$) при низкой температуре (–78 °С) синтезируют галогениды карбонилов атомов M^{II} — $[M(CO)_4X_2]$, из которых получают многие аддукты $[M(CO)_3L_2X_2]$. Не все они полностью описаны, но те, что уже изучены, имеют КЧ 7 и, как правило, структуру одношапочных октаэдров. Восстановление гексакарбонилов боро-водородом в среде жидкого аммиака приводит к образованию димера $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$, изоструктурного с изоэлектронным $[Mn_2(CO)_{10}]$ (с. 393). Гидролиз этих димеров приводит к образованию желтых гидридов $[(CO)_5M\text{–}H\text{–}M(CO)_5]$, сохраняющих 18-электронную конфигурацию с помощью трехцентровой двухэлектронной связи M–H–M. Методом нейтронографии было показано, что эти мостики, как и ожидалось, нелинейные, причем на степень изгиба влияют силы кристаллической упаковки, возникающие в присутствии разных противоионов. Родственное соединение $[NEt_4]^+_2[H_2W_2(CO)_8]^{2-}$ представляет интерес из-за двух водородных мостиков и расстояния W–W, указывающего на двойную связь W=W (0,3016 нм по сравнению с ~0,320 нм для одинарной связи W–W) (рис. 23.14). Это соединение может также служить иллюстрацией возможностей современного рентгеноструктурного анализа (с. 346), поскольку именно для него успешно определены позиции атомов водорода, связывающих мостиками атомы металла третьего переходного ряда. При восстановлении гексакарбонилов металлическим Na в жидком NH_3 образуются сверхвосстановленные 18-электронные частицы $[M(CO)_4]^{4-}$.

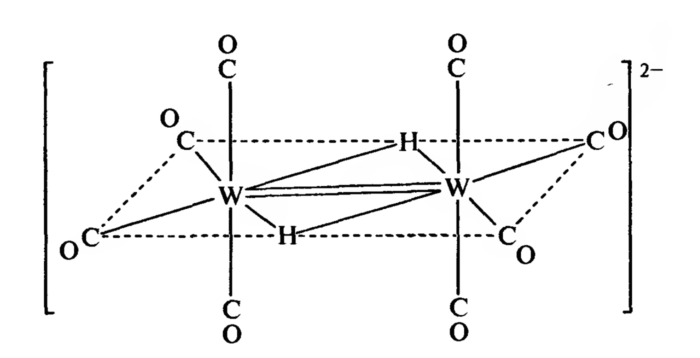


Рис. 23.14. Строение $[H_2W_2(CO)_8]^{2-}$

Гексакарбонилы $[M(CO)_6]$ и другие соединения Mo и W служат катализаторами метатезиса[1] алкенов благодаря образованию активных алкилиденовых интермедиатов (с. 270). Это послужило стимулом для изучения алкилиденовых комплексов Mo и W (а также алкилидиновых комплексов, которые активны в метатезисе алкинов [58]).

Металлоцены $[M^{II}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$, аналогичные ферроцену, имели бы только 16 валентных электронов, т.е. могли считаться электронодефицитными. Хромоцен можно получить действием циклопентадиенида натрия на $[Cr(CO)_6]$. Он изоморфен ферроцену, но парамагнитен и намного более активен химически. Мономерные молибдоцен и вольфрамоцен полимеризуются при температуре выше 10 K с образованием красно-коричневых полимерных твердых веществ $[M^{II}(C_5H_5)_2]_n$. Их получают фотолитическим разложением желтых соединений $[M^{II}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2H_2]$, имеющих структуры «скошенных сэндвичей» (рис. 23.15,*а*); последние, в свою очередь, получают действием $NaBH_4$ на MCl_5 и NaC_5H_5 в тетрагидрофуране. С гексакарбонилами Mo и W в условиях, подобных используемым для приготовления хромоцена, образуются только $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)M^I(CO)_3]_2$ (рис. 23.15,*б*), в которых посредством димеризации и образования связи M–M достигается 18-электронная конфигурация. В аналогичном димере хрома одна из самых длинных связей M–M среди всех известных для двухъядерных соединений переходных металлов (0,3281 нм). Его активность позволяет легко внедрять разнообразные группы, включая S и Se, при этом образуются такие продукты, как $[Cr_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_4E_2]$, в то же время разрыв связи действием Ph_2E_2 приводит к образованию $[Cr(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3(EPh)]$ (E = S, Se) [59]. Из множества других циклопентадиенильных производных можно отметить галогениды Mo и W $[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2X_2]$ и димеры $[M_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2X_4]$, которые служат полезными соединениями в других синтезах [60].

Дибензоловые сэндвичевые соединения, которые изоэлектронны с ферроценом, более устойчивы по сравнению с мономерными металлоценами в этой группе. Первым был получен темно-коричневый комплекс $[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]$ (с. 280), который и остается наиболее изученным. Зеленый $[Mo(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]$ и желто-зеленый $[W(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]$ также хорошо описаны; все они содержат металл с формальной нулевой степенью окисления. Поскольку 12 атомов углерода в $[M(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]$ равноудалены от центрального атома металла, КЧ металла равно 12, хотя, конечно, в связывании двух молекул лигандов с M участвуют только шесть связывающих МО. Соединения легче поддаются окислению, чем изоэлектронный ферроцен; все они превращаются в парамагнитные соли катиона $[M^I(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]^+$: легкость протекания этого процесса увеличивается в ряду Cr < Mo < W. Поскольку CO-группы, очевидно,

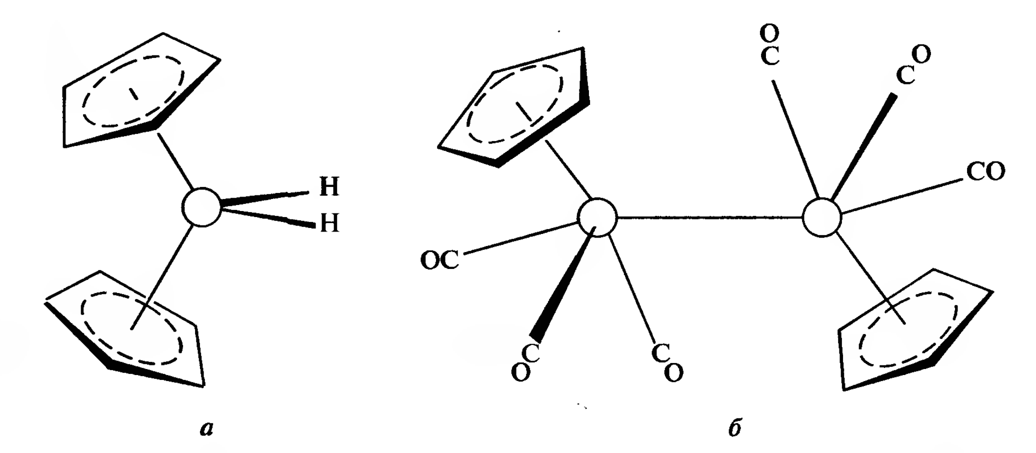


Рис. 23.15. *а* — Молекула $[M^{II}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2H_2]$ со структурой «скошенного сэндвича», *б* — «изогнутая» молекула $[M^I(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3]_2$, M = Mo, W

[1] Эта реакция включает разрушение двух связей C=C и образование двух новых:

$$\begin{matrix} CH_2{=}CHR \\ + \\ CH_2{=}CHR \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CHR \\ \| \\ CHR \end{matrix}$$

Реакция может быть использована для превращения пропилена в этилен для последующей полимеризации или олигомеризации.

лучшие π-акцепторы, чем C_6H_6, замещение одного из бензольных лигандов в $[M(C_6H_6)_2]$ тремя карбонилами с образованием, например, $[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)(CO)_3]$ заметно повышает устойчивость к окислению, поскольку понижается электронная плотность на металле. Напротив, $[W(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]$ обратимо протонируется разбавленными кислотами с образованием $[W(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2H]^+$.

Как и для металлов предыдущей группы, потенциально эффективным путем к производным C_7-циклов служит восстановление галогенида металла действием Na/Hg в тетрагидрофуране в присутствии циклогептатриена. С $MoCl_5$ образуется $[Mo(\eta^7\text{-}C_7H_7)(\eta^7\text{-}C_7H_9)]$. Получен также ряд производных [61].

Литература

1 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., Vol. 6, p. 228–263, Interscience, New York, 1993.
2 E.R. Braithwaite, J. Haber (eds.), *Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses*, Elsevier, Amsterdam, 1994, 662 pp.
3 C.L. Rollinson, Chap. 36 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, pp. 623–769, Pergamon Press, Oxford, 1973.
3a *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Chichester, 1994: Cr — Vol. 2, pp. 666–678; Mo — Vol. 5, pp. 2304–2330; W — Vol. 6, pp. 4240–4268.
4 M.T. Pope, Molybdenum oxygen chemistry, *Prog. Inorg. Chem.*, **39**, 181–257 (1991); (об оксидах см. с. 181–194).
5 D.J.M. Bevan, Chap. 49 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, pp. 491–497, Pergamon Press, Oxford, 1973.
6 См. с. 148 в [2].
7 M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer Verlag, Berlin, 1983, 180 pp.; Chap. 38 in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, pp. 1028–1058, Pergamon Press, Oxford, 1987.
8 Polyoxometallate Symposium Report (Engl.), *Comptes Rendus Acad. Sci. IIc*, **1**, 297–403 (1998).
9 M.T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **30**, 34–48 (1991).
9a M.I. Khan, J. Zubieta, *Prog. Inorg. Chem.*, **43**, 1–149 (1995).
9б V.G. Poulopoulou, E. Vrachnou, S. Koinis, D. Katakis, *Polyhedron*, **16**, 521–524 (1997).
10 *Inorganic Syntheses*, **27**, Chap. 3, pp. 71–135 (1990) (приведено несколько подробных методик получения).
11 P. Roman, A. Luque, A. Aranzabe, J.M. Gutierrez-Zorrilla, *Polyhedron*, **11**, 2027–2038 (1992).
12 M.L. Niven, J.J. Cruywagen, J. B.B. Heyns, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2007–2011 (1991).
13 P. Gili, P. Martin-Zarza, G. Martin-Reyes, J.M. Arrieta, G. Madariaga, *Polyhedron*, **11**, 115—121 (1992).
14 J.J. Cruywagen, I.F.J. van der Merwe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1701–1705 (1987).
15 J.J. Hastings, O.W. Howarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 209–215 (1992).
15a H. Hartl, R. Palm, J. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **32**, 1492–1494 (1993).
16 J.F. Keggin, *Proc. R. Soc. A*, **144**, 75–100 (1934).
17 H.-J. Lunk, S. Giese, J. Fuchs, R. Stösser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 961–968 (1993).
18 Y. Jeannin, G. Herve, A. Proust, *Inorg. Chim. Acta* **198–200**, 319–336 (1992).
19 S.-W. Zhang, G.-Q. Huang, M.-C. Shao, Y.-Q. Tang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 37–38 (1993); A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **34**, 2122–2124 (1995).
20 S.J. Dunne, R.C. Burns, G.A. Lawrance, *Aust. J. Chem.*, **45**, 1943–1952 (1992).
21 M. Greenblatt, *Chem. Revs.*, **88**, 31–53 (1988).
22 P.R. Bonneau, R.F. Jarvis, R.B. Kaner, *Nature*, **349**, 510–512 (1991).
23 M.A. Greaney, E.I. Stiefel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1679–1680 (1992).
24 S.C. O'Neal, J.W. Colis, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1971–1973 (1988).
25 R. Chevrel, M. Hirrien, M. Sergent, *Polyhedron*, **5**, 87–94 (1986).
26 W.W. Beers, R.E. McCarley, *Inorg. Chem.*, **24**, 472–475 (1985).
27 P. Brückner, G. Peters, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 551–558 (1993).
27a J. Sassmanshausen, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1312–1320 (1994).
28 См. с. 275–281 в [2].
29 V. Plies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **602**, 97–104 (1991).
30 L.F. Larkworthy, K.B. Nolan, P. O'Brien, Chromium, Chap. 35, pp. 699–969, A.G. Sykes, G.J. Hunt, R.L. Richards, C.D. Garner, J.M. Charnock, E.I. Stiefel, Molybdenum, Chap. 36, pp. 1229–1444, Z. Dori, Tungsten, Chap. 37, pp. 973–1022, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1987. Для хрома см. также D.A. House, *Adv. Inorg. Chem.*, **44**, 341–373 (1997).
31 R. Colton, *Coord. Chem. Revs.*, **90**, 1–109 (1988).
32 A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, *Polyhedron*, **9**, 1009–1010 (1990).
33 S.L. Chadha, V. Sharma, A. Sharma, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1253–1255 (1987).
34 K. Dreisch, C. Andersson, C. Stålhandske, *Polyhedron*, **11**, 2143–2150 (1992).
35 J.G. Leipoldt, S.S. Basson, A. Roodt, *Adv. Inorg. Chem.*, **40**, 241–322 (1994).
35a R.T.C. Brownlee, B.P. Shehan, A.G. Wedd, *Inorg. Chem.*, **26**, 2022–2024 (1987).
36 M.H. Chisholm, C.E. Hammond, J.C. Huffman, *Polyhedron*, **7**, 399–400 (1988).
37 D.T. Richens, A.G. Sykes, *Inorg. Synth.* **23**, 130–140 (1985).
38 T. Shibahara, *Adv. Inorg. Chem.*, **37**, 143–173 (1991).
38a T. Saito, *Adv. Inorg. Chem.*, **44**, 45–92 (1997).
39 V.P. Fedin, M.N. Sokolov, A.V. Virovets, N.V. Podberezskay, V.Y. Federov, *Polyhedron*, **11**, 2973–2974 (1992).
40 M.H. Chisholm, D.L. Clark, M.J. Hampden-Smith, D.H. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 432–444 (1989).
41 Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. В 2-х т. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. Т. 2. С. 49–62.
42 J.A. Duffy, *Bonding, Energy Levels and Bands*, pp. 72–77, Longman, Harlow, 1990.
43 L.L. Martin, K. Wieghardt, G. Blondin, J.-J. Girerd, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1767–1769 (1990).
44 J.R. Nicholson, G. Christou, R.-J. Wang, J.C. Huffman, H.-R. Chang, D.N. Hendrickson, *Polyhedron*, **19**, 2255–2263 (1991).

45 R.D. Cannon, R.P. White, *Prog. Inorg. Chem.*, **36**, 195–298 (1988).
46 F.A. Cotton, R.A. Walton, *Multiple Bonds between Atoms*, 2nd ed., Oxford Univ. Press, Oxford, 1993, 787 pp.
47 M.H. Chisholm, J.C. Huffman, I.P. Parkin, W.E. Streib, *Polyhedron*, **9**, 2941–2952 (1990).
48 M.H. Chisholm, C.E. Hammond, J.C. Huffman, J.D. Martin, *Polyhedron*, **9**, 1829–1841 (1990).
49 T. Saito, N. Yamamoto, T. Nagase, T. Tsuboi, K. Kobayashi, T. Yamagata, H. Imoto, K. Unoura, *Inorg. Chem.*, **29**, 764–770 (1990).
49a L.F. Larkworthy, G.A. Leonard, D.C. Povey, S.S. Tandon, B.J. Tucker, G.W. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1425–1428 (1994).
50 F.A. Cotton, H. Chen, L.M. Daniels, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8980–8983 (1992).
51 D.M. Halepoto, D.G.L. Holt, L.F. Larkworthy, G.J. Leigh, D.C. Povey, G.W. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1322–1323 (1989); *Polyhedron,* **8**, 1821–1822 (1989).
52 M.H. Chisholm, E.M. Kober, D.J. Ironmonger, P. Thorton, *Polyhedron*, **4**, 1869–1874 (1985).
52a S.A. Katz, H. Salem, *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium*, VCH, Weinheim, 1994, 214 pp.
53 R.R. Eady, *Adv. Inorg. Chem.*, **36**, 77–102 (1991).
54 D.C. Rees, M.K. Chan, J. Kim, *Adv. Inorg. Chem.*, **40**, 89–119 (1993).
55 C.D. Garner, *Adv. Inorg. Chem.*, **36**, 303–339 (1991).
56 A.E. Shilov, *Pure Appl. Chem.*, **64**, 1409–1420 (1992).
57 S.W. Kirtley, R. Davis, L.A.P. Kane-Maguire, Chap. 26, pp. 783–1077, Chap. 27, pp. 1079–1253, Chap. 28, pp. 1255-1384 in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982.
58 См. с. 277–402 в [2]. J. Kress, J.A. Osborn, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **31**, 1585–1587 (1992); A. Mayr, C.M. Bastos, *Prog. Inorg. Chem.*, **40**, 1–98 (1992).
59 L.Y. Goh, Y.Y. Lim, M.S. Tay, T.C.W. Mak, Z.Y. Zhou, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1239–1242 (1992).
60 M.L.H. Green, P. Mountford, *Chem. Soc. Revs.*, **21**, 29–38 (1992).
61 M.L.H. Green, D. K.P. Ng, R.C. Tovey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 918–919 (1992).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

24 Марганец, технеций и рений

24.1. Введение

С точки зрения истории, распространенности и доступности трудно представить больший контраст, чем тот, который существует в этой группе между марганцем и его соседями — технецием и рением. Ежегодно потребляются миллионы тонн марганца, а его самый распространенный минерал пиролюзит применялся при производстве стекла еще во времена фараонов. С другой стороны, технеций и рений крайне редки и были открыты сравнительно недавно, причем технеций был первым элементом, полученным искусственным путем, а рений — последним открытым элементом, встречающимся в природе.

Металлический марганец был впервые выделен в 1774 г., когда К. Шееле установил, что пиролюзит содержит новый элемент, а его соотечественник Ю. Ган осуществил нагревание MnO_2 со смесью древесного угля и масла. Чистота этого образца металла была очень низкой, а высокочистый (99,9%) марганец был получен лишь в 1930-х гг. электролизом растворов Mn^{II}.

В таблице Менделеева эта группа была дополнена еще не открытыми в то время «экамарганцем» ($Z=43$) и «двимарганцем» ($Z=75$). Подтверждение существования этих отсутствующих элементов было получено лишь после того, как Г. Мозли ввел в практику метод рентгеновского спектрального анализа. Тогда в 1925 г. В. Ноддак, И. Такке (позднее госпожа Ноддак) и О. Берг открыли элемент 75 в гадолините (основной силикат бериллия, железа и лантанидов) и назвали его рением в честь реки Рейн. Элемент был также независимо открыт Ф. Лорингом и Дж. Дрюсом в соединениях марганца. Сейчас его чаще всего получают из пыли, которая оседает на фильтрах очистки газов, выделяющихся при прокаливании медно-молибденовых руд.

Супруги Ноддак также утверждали, что открыли элемент 43, и назвали его мазурием в честь Мазурии в Пруссии. Однако это утверждение оказалось ошибочным, а элемент на самом деле был обнаружен в 1937 г. в Италии К. Перье и Э. Сегре в образце молибдена, который бомбардировали ядрами дейтерия в циклотроне Э. Лоуренса в Калифорнии. Он был обнаружен в виде испускающих β-частицы изотопов ^{95m}Tc и ^{97m}Tc с периодами полураспада, равными 61 и 90 сут соответственно. Название «технеций» (от греч. τεχνικος — искусственный) вполне ему подходит, несмотря на то что микроследы более стабильного ^{99}Tc (период полураспада $2{,}11 \cdot 10^5$ лет) встречаются в природе благодаря делению урана.

24.2. Элементы и простые вещества

24.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Как уже было сказано, в природе технеций находится в пренебрежимо малых количествах. Концентрация рения в земной коре крайне низка (порядка $7 \cdot 10^{-8}$%), и он очень сильно рассеян. Поскольку рений химически близок к молибдену, его концентрация максимальна именно в молибденитах (0,2%). Напротив, марганец (с содержанием 0,106% в горных породах земной коры) стоит двенадцатым в списке самых распространенных элементов и третьим по распространенности среди переходных элементов, уступая лишь железу и титану. Он обнаружен в составе более 300 широко

распространенных минералов, из которых ~12 имеют промышленное значение. Как металл класса *a*, он встречается в первичных породах в форме силикатов. С промышленной точки зрения более важны вторичные месторождения оксидов и карбонатов, таких как пиролюзит MnO_2 (самый распространенный минерал Mn), гаусманит (Mn_3O_4) и родохрозит ($MnCO_3$), которые образовались при разрушении и выветривании первичных силикатных пород. Их месторождения найдены на территории бывшего СССР, в Габоне, Южной Африке, Бразилии, Австралии, Индии и Китае.

Еще одно последствие разрушения первичных пород состоит в том, что коллоидные частицы оксидов марганца, железа и других металлов постоянно вымываются в моря, где образуются их агломераты и в конечном итоге формируются «марганцевые конкреции» (названные так, поскольку марганец — основной компонент). Впервые они были зафиксированы во время путешествия корабля британского ВМФ «Челленджер» (1872–1876). После экспедиции в Тихом океане, организованной Калифорнийским университетом во время Международного Года Геофизики (1957 г.), стало очевидным потенциальное значение и количество марганцевых конкреций. Согласно оценкам, более 10^{12} тонн покрывают обширные площади океанического дна, а еще 10^7 тонн осаждаются ежегодно. Состав их меняется, но обычно высушенные конкреции содержат от 15 до 30% Mn. Это ниже значения 35%, принятого за низший необходимый уровень для начала промышленной разработки, но поскольку марганцу сопутствует не только железо, но и, что более важно, небольшие количества Ni, Cu и Co, то получение марганца в качестве побочного продукта может быть вполне экономически оправданным, учитывая масштабы производства. Возникающие при этом технические, юридические и политические проблемы огромны, но, возможно, еще важнее то, что перепроизводство в традиционной добыче до сих пор препятствует разработке этих ресурсов.

24.2.2. Получение и применение металлов

Более 90% добываемой марганцевой руды используется в сталелитейной промышленности, в основном в форме ферромарганца [1]. Он содержит около 80% марганца и получается при восстановлении соответствующих количеств MnO_2 и Fe_2O_3 коксом в доменной печи или (при наличии дешевой электроэнергии) в электродуговой печи. Добавляют также доломит или известняк для удаления оксида кремния в виде шлака. При более низком содержании Mn (в зависимости от используемой руды) получаемый продукт известен как силикомарганец (65–70% Mn, 15–20% Si) или шпигель (зеркальный чугун) (5–20% Mn). Если необходим чистый металлический марганец, его получают электролизом водного раствора сульфата марганца(II). В 1995 г. было добыто свыше 8 млн т руды (в пересчете на Mn). Главные производители — бывший СССР, ЮАР, Габон и Австралия.

Все стали содержат некоторое количество Mn, а добавление его при варке стали Р. Мушетом в 1856 г. обеспечило успех процессу Бессемера. Марганец служит двум главным целям. Во-первых, он связывает серу и в форме MnS выводит ее в шлак, предотвращая охрупчивание стали из-за образования FeS. Связывая кислород и образуя MnO, он предотвращает тем самым появление пузырьков и раковин в холодной стали. Во-вторых, присутствие марганца повышает прочность стали. Лучше всего известна твердая немагнитная сталь Хэдфилда, содержащая около 13% Mn и 1,25% C. Она применяется в тех случаях, когда необходима повышенная устойчивость к механическому воздействию и износу, например для экскаваторов, землечерпалок, пересечений рельсов и т.д.

Важную, хотя и не столь широкую сферу применения марганец нашел при производстве сплавов, не содержащих железа. Он связывает примеси в некоторых сплавах Al и Cu; в то же время «манганин» — хорошо известный сплав (84% Cu, 12% Mn, 4% Ni), используемый в электроинструментах, поскольку у него практически нулевой температурный коэффициент сопротивления. Были найдены и другие важные сферы применения марганца в виде соединений, они рассмотрены далее в соответствующих разделах.

Технеций получают на АЭС, где он составляет ~6% продуктов деления урана; его отделяют от них после нескольких лет хранения, чтобы произошел распад высокорадиоактивных короткоживущих продуктов деления. Первоначально в процессе отделения Tc от других продуктов распада использовалось осаждение $[AsPh_4]^+[ClO_4]^-$, который захватывает $[AsPh_4]^+[TcO_4]^-$, однако в настоящее время применяются экстракция растворителем и ионообменные методы. Сам металл получают высокотемпературным восстановлением NH_4TcO_4 или Tc_2S_7 водородом. Изотоп ^{99}Tc доступен в килограммовых количествах, именно он и применяется практически во всех химических исследованиях.

Из-за большого периода полураспада он не представляет слишком серьезной радиационной угрозы, и при использовании стандартных методик можно безопасно работать с небольшими количествами веществ порядка нескольких миллиграммов. Однако основной интерес к технецию связан с изотопной медициной, где используется метастабильный изотоп ^{99m}Tc, испускающий γ-лучи (см. дополнение 24.1).

При прокаливании руд сульфида молибдена весь содержащийся в них рений окисляется до летучего Re_2O_7. Он собирается на фильтрах для улавливания пыли и служит обычным сырьем для производства металла путем превращения в NH_4ReO_4 и восстановления водородом при повышенной температуре. Будучи тугоплавким и стойким к коррозии, металлический рений, несомненно, нашел бы широкое применение, если бы не его редкость и, следовательно, высокая стоимость. По этой причине его использование весьма ограниченно. Биметаллический Pt/Re катализатор применяется при производстве высокооктановых сортов бензина, не содержащих свинца; рений также используется в жаропрочных сплавах для компонентов двигателей самолетов, деталей масс-спектрометров, нагревательных элементов печей и термопар. Мировое производство составляет примерно 35 т в год.

24.2.3. Свойства элементов и простых веществ

Некоторые основные свойства элементов 7-й группы отражены в табл. 24.1. Технеций — искусственный элемент, поэтому его атомная масса зависит от того, какой изотоп получен. Атомные массы Mn и Re установлены с достаточно высокой точностью, поскольку у Mn известен только один природный изотоп, а у Re их два, но их соотношение в земной коре практически постоянно (^{185}Re — 37,40%, ^{187}Re — 62,60%).

В твердом состоянии все три элемента имеют типичные для металлов структуры. Технеций и рений изоструктурны (ГПУ), а для марганца известны четыре аллотропные модификации, из которых лишь α-форма стабильна при комнатной температуре. У нее ОЦК структура, в которой по непонятным причинам существуют четыре разных типа атомов Mn. Эта модификация твердая, хрупкая и заметно менее тугоплавкая, чем структуры предшествующих металлов первого переходного ряда.

В соответствии с уже отмеченными закономерностями наиболее устойчивы соединения Mn в степени окисления +2, а производные Mn в степени окисления +7, равной номеру группы, еще более сильные окислители, чем производные Cr(VI). Очевидно, что 3*d*-электроны более прочно удер-

Дополнение 24.1. Технеций в диагностической изотопной медицине [2]

^{99m}Tc — один из наиболее широко применяемых изотопов в изотопной медицине. В форме солевого раствора соединения, выбранного для абсорбирования исследуемым органом, он инъекцией вводится в тело пациента. Далее этот орган исследуется при помощи рентгеновской камеры или сканера. Свойства изотопа идеальны для этой цели: он превращается в ^{99}Tc за счет внутренней конверсии с γ-излучением, энергия которого достаточна, чтобы можно было использовать физиологически незначительные количества (нмоль или даже пмоль; допустимая доза в 1 мКи соответствует 1,92 пмоль ^{99m}Tc), а его период полураспада (6,01 ч) достаточно короткий, чтобы не допустить радиационного поражения из-за длительного воздействия. ^{99m}Tc получают из ^{99}Mo ($t_{1/2}$ = 65,94 ч), который в свою очередь получают из продуктов распада природного или реакторного урана либо нейтронным облучением ^{98}Mo.

Хотя в деталях методы могут значительно различаться, ^{99}Mo обычно используют в виде MoO_4^{2-}, адсорбированного на подложке типа Al_2O_3; в «генераторе» происходят следующие превращения:

$$^{99}MoO_4^{2-} \xrightarrow{\beta} {}^{99m}TcO_4^- \xrightarrow{\gamma} {}^{99}TcO_4^-$$

Эти генераторы доступны практически везде. При необходимости TcO_4^- выделяется из субстрата и восстанавливается (обычно, хотя и не обязательно, действием Sn^{II}) в присутствии подходящего лиганда, а затем немедленно используется. Целый ряд N-, P- и S-донорных лигандов использовался для приготовления комплексов Tc в основном в степени окисления III, IV и V; в зависимости от степени окисления комплексы по-разному абсорбируются разными органами. Несмотря на то что условия клинического использования не всегда позволяют уверенно определить, какое именно соединение действует*), можно получить изображение мозга, сердца, легких, костей, опухолей и т.д. Именно поиск соединений с повышенной специфичностью стимулировал большинство последних исследований в координационной химии Tc.

*) Технеций легко переходит из одной степени окисления в другую (см. разд. 24.2.4), контролирование этих процессов требует строгого соблюдения pH и избытка восстановителя.

Таблица 24.1. Свойства элементов 7-й группы и простых веществ

Свойство		Mn	Tc	Re
Атомный номер		25	43	75
Число природных изотопов		1	–	2
Атомная масса		54,938049(9)	98,9063 [а]	186,207(1)
Электронная конфигурация		$[Ar]3d^5 4s^2$	$[Kr]4d^6 5s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^5 6s^2$
Электроотрицательность		1,5	1,9	1,9
Металлический радиус (КЧ 12), нм		0,127	0,136	0,137
Ионный радиус (КЧ 6;	VII	0,046	0,056	0,053
для КЧ 4 отмечены *), нм	VI	0,0255*	–	0,055
	V	0,033*	0,060	0,058
	IV	0,053	0,0645	0,063
	III	0,058 (ls), 0,0645 (hs) [б]	–	–
	II	0,067	–	–
Т. пл., °С		1244	2200	3180
Т. кип., °С		2060	4567	(5650)
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$		(13,4)	23,8	34(±4)
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$		221(±8)	585	704
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$		281(±6)	–	779(±8)
Плотность (25 °С), г · см$^{-3}$		7,43	11,5	21,0
Удельное электрическое сопротивление (20 °С), мкОм · см		185,0	–	19,3

[а] Это значение относится к ^{99}Tc ($t_{1/2} = 2{,}11 \cdot 10^5$ лет). Для ^{97}Tc ($t_{1/2} = 2{,}6 \cdot 10^6$ лет) и ^{98}Tc ($t_{1/2} = 4{,}2 \cdot 10^6$ лет) атомные массы равны 96,9064 и 97,9072 соответственно.

[б] ls — низкоспиновый, hs — высокоспиновый ионы.

живаются ядром Mn, и уменьшение делокализации приводит к более слабой металлической связи, чем в Cr. Та же закономерность начинает проявляться во втором и третьем рядах переходных элементов у Tc и Re, но не так заметно; в частности, рений — очень тугоплавкий металл, по температуре плавления он среди переходных элементов уступает только вольфраму.

24.2.4. Химические свойства

Марганец более электроположителен, чем любой из его соседей по периодической системе, и более активный, особенно в присутствии примесей. В форме слитка он легко окисляется на воздухе только с поверхности, но в виде порошка горюч. Он выделяет водород из воды и легко растворяется в разбавленных водных кислотах с образованием солей марганца(II). С неметаллами при комнатной температуре он взаимодействует не очень активно, но часто бурно реагирует при нагревании. Так, он горит в атмосфере кислорода, азота, хлора и фтора с образованием Mn_3O_4, Mn_3N_2, $MnCl_2$ и смеси MnF_2 и MnF_3 соответственно, а также вступает в прямую реакцию с B, C, Si, P, As и S.

Технеций и рений менее активны по сравнению с марганцем, и, как и следовало ожидать, эти два более тяжелых элемента очень похожи. В виде слитков они не окисляются и лишь слегка тускнеют во влажном воздухе. Однако обычно их получают в виде губок или порошков, в этих формах они более активны. При нагревании в кислороде они горят с образованием летучих гептаоксидов (M_2O_7), а с фтором образуют смеси $TcF_5 + TcF_6$ и $ReF_6 + ReF_7$ соответственно. Прямой реакцией можно также получить MS_2. Хотя металлы нерастворимы в плавиковой и соляной кислотах (HF и HCl), они легко растворяются в кислотах-окислителях, таких как HNO_3 и концентрированная H_2SO_4, а также в бромной воде, при этом образуются технециевая и рениевая кислоты (HMO_4).

Поскольку интерес представляли разные свойства этих элементов, их параллельные исследования не проводились, поэтому не всегда имеются данные для полного сравнения. Тем не менее многие сходства и различия, обычные для химических свойств переходных элементов, проявляются и в этой группе. Данные об относительной устойчивости производных металлов в разных степенях окисления в кислых водных растворах представлены в табл. 24.2 и на рис. 24.1.

Таблица 24.2. Значения E° для некоторых окислительно-восстановительных пар марганца, технеция и рения в кислых растворах при 25 °C

Полуреакция восстановления	E°, В
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(тв)$	−1,185
$Mn^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Mn(тв)$	−0,283
$MnO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Mn(тв) + 2H_2O$	0,024
$MnO_4^{2-} + 8H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	1,742
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	1,507
$Tc^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Tc(тв)$	0,400
$TcO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Tc(тв) + 2H_2O$	0,272
$TcO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons TcO_2 + H_2O$	0,757
$TcO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Tc^{2+}(aq) + 4H_2O$	0,500
$Re^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Re(тв)$	0,300
$ReO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Re(тв) + 2H_2O$	0,251
$ReO_3 + 6H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Re^{3+}(aq) + 3H_2O$	0,318
$ReO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Re^{3+}(aq) + 4H_2O$	0,795
$ReO_4^- + 8H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Re^{3+}(aq) + 4H_2O$	0,422

Наиболее примечательная особенность графиков на рис. 24.1 — это относительное расположение точек, отвечающих степени окисления +2. Для Mn это состояние, представленное высокоспиновым катионом Mn^{II}, наиболее устойчиво. Это можно считать свидетельством устойчивости симметричной электронной конфигурации d^5. Однако, подобно значениям температур плавления и кипения, энтальпии атомизации, этот факт отражает также более слабые силы взаимодействия в металлической решетке, поскольку для Tc и Re, у которых металлическое взаимодействие более сильное, степень окисления +2 не имеет большого значения, а в химии рения(III) преобладают кластерные соединения со связями M–M Практически одинаковый наклон графика для Tc объясняет легкость взаимных переходов между разными степенями окисления, наблюдаемую для этого элемента.

Другое очевидное различие проявляется для степени окисления +7: ион манганата(VII) (перманганат) — очень сильный окислитель, а TcO_4^- и ReO_4^- проявляют лишь умеренные окислительные свойства. И действительно, очевидна бóльшая устой-

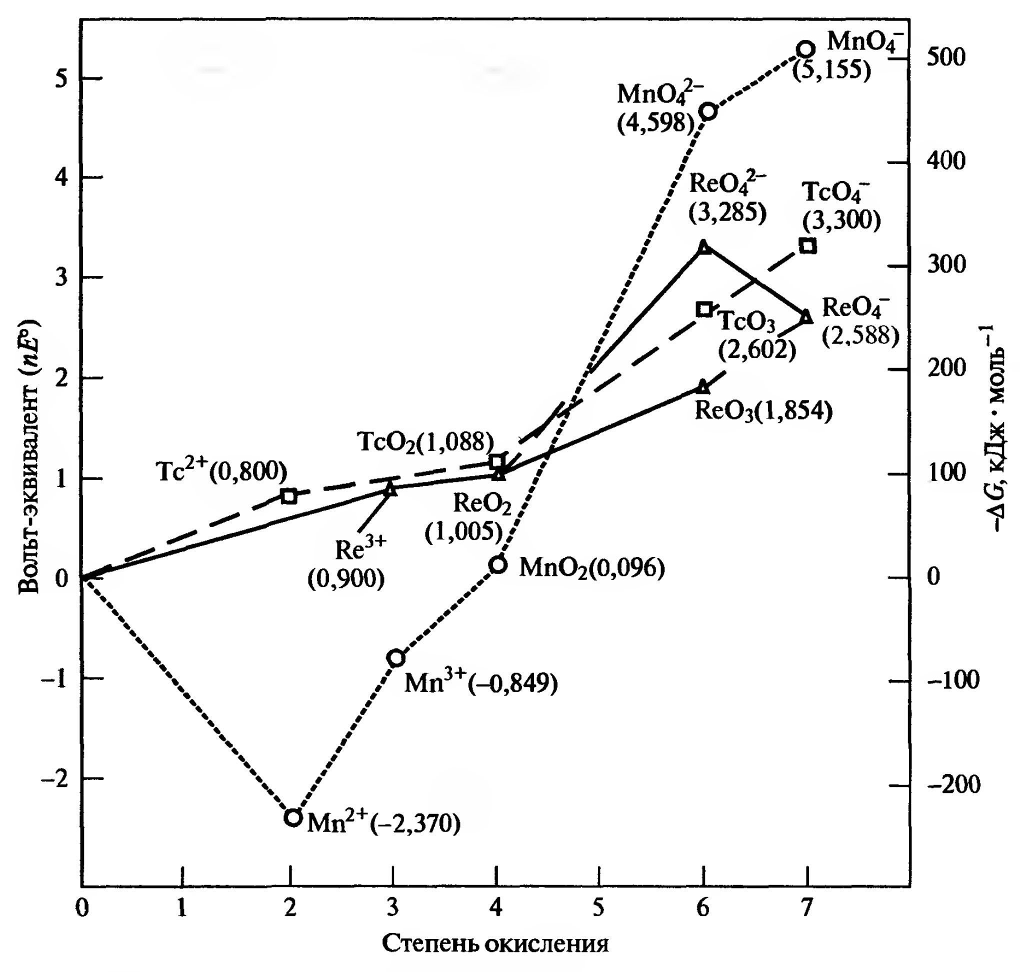


Рис. 24.1. Графики зависимостей вольт-эквивалентов от степени окисления для Mn, Tc и Re

чивость Tc и Re по сравнению с Mn в любой степени окисления выше +2; более подробно это обсуждается далее при рассмотрении индивидуальных соединений.

В табл. 24.3 приведены типичные примеры соединений этих элементов в разных степенях окисления. Примечательно большое разнообразие степеней окисления. Оно обусловлено тем, что по

Таблица 24.3. Степени окисления и стереохимия в соединениях марганца, технеция и рения

Степень окисления	КЧ	Стереохимия	Mn	Tc/Re
-3 (d^{10})	4	Тетраэдр	$[Mn(NO)_3(CO)]$	$[M(CO)_4]^{3-}$
-2 (d^9)	4	Плоский квадрат	$[Mn(phthalocyanine)]^{2-}$	–
-1 (d^8)	5	Тригональная бипирамида	$[Mn(CO)_5]^-$	$[M(CO)_5]^-$
	4	Плоский квадрат	$[Mn(phthalocyanine)]^-$	–
0 (d^7)	6	Октаэдр	$[Mn_2(CO)_{10}]$	$[M_2(CO)_{10}]$
1 (d^6)	6	Октаэдр	$[Mn(CN)_6]^{5-}$	$[M(CN)_6]^{5-}$
2 (d^5)	2	Линейная	$[Mn\{C(SiMe_3)_3\}_2]$ [а]	
	4	Тетраэдр	$[MnBr_4]^{2-}$	
		Плоский квадрат	$[Mn(phthalocyanine)]$	
	5	Тригональная бипирамида	$[MnBr\{N(C_2H_4NMe_2)_3\}]^+$	$[ReCl(dppe)_2]^+$
		Квадратная пирамида	$[Mn(CS_4)_2Cl]^{3-}$ [б]	
	6	Октаэдр	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	$[M(diars)_2Cl_2]$
	7	Одношапочная тригональная призма	$[Mn(edta)(H_2O)]^{2-}$	
	8	Додекаэдр	$[Mn(NO_3)_4]^{2-}$	
		Искаженная квадратная призма	$[MnL]^{2+}$ [в]	
3 (d^4)	5	Тригональная бипирамида	$[Mn(PMe_3)_2I_3]$	
		Квадратная пирамида	$[MnCl_5]^{2-}$	$[Re_2Cl_8]^{2-}$
	6	Октаэдр	$K_3[Mn(CN)_6]$	$[M(diars)_2Cl_2]^+$
	7	Пентагональная бипирамида	$[Mn(NO_3)_3(bipy)]$	$[M(CN)_7]^{4-}$
	11	См. рис. 24.11,*а*	–	$[Re(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2H]$
4 (d^3)	5	–	–	$[(Me_3SiCH_2)_4Re(N_2)\text{-}Re(CH_2SiMe_3)_4]$
	6	Октаэдр	$[MnF_6]^{2-}$	$[MI_6]^{2-}$
5 (d^2)	4	Тетраэдр	$[MnO_4]^{3-}$	–
	5	Тригональная бипирамида (?)	–	ReF_5
		Квадратная пирамида	–	$[MOCl_4]^-$
	6	Октаэдр	–	$[Tc(NCS)_6]^-$, $[ReNCl_2(PEt_2Ph)_3]$
	8	Додекаэдр	–	$[M(diars)_2Cl_4]^+$
6 (d^1)	4	Тетраэдр	$[MnO_4]^{2-}$	$[ReO_4]^{2-}$
	5	Квадратная пирамида		$ReOCl_4$
	6	Тригональная призма		$[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$ (см. с. 385)
		Октаэдр		ReF_6
	8	Додекаэдр		$[ReMe_8]^{2-}$
		Квадратная антипризма		$[ReF_8]^{2-}$
7 (d^0)	4	Тетраэдр	$[MnO_4]^-$	$[MO_4]^-$
	5	Тригональная бипирамида		$[ReO_2Me_3]$
	6	Октаэдр		$[ReO_3Cl_3]^{2-}$
	7	Пентагональная бипирамида		ReF_7
	9	Трехшапочная тригональная призма		$[ReH_9]^{2-}$

[а] N.H. Buttrus, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1380–1381 (1985).
[б] S-B. Yu, R.H. Holm, *Polyhedron*, **12**, 263–266 (1993).
[в] L = 1,4,7,10-тетракис(пиразол-1-илметил)-1,4,7,10-тетраазациклододекан. См. M. Di Vaira, F. Mani, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1127–1130 (1992).

мере перемещения по периоду число *d*-электронов увеличивается, но в середине ряда *d*-орбитали по энергии еще не входят в инертную электронную оболочку. Следовательно, число *d*-электронов, способных к образованию связи, максимально, и возможны не только высокие степени окисления, но и обратная передача электронов от металла к лигандам, что стабилизирует низшие степени окисления.

Интерес также вызывает большая склонность рения по сравнению с Mn и Tc к образованию соединений с высокими координационными числами.

24.3. Соединения марганца, технеция и рения [3]

Ранее уже были рассмотрены бинарные бориды (т. 1, с. 145), карбиды (т. 1, с. 280) и нитриды (т. 1, с. 392). Марганец подобно хрому (а также последующим переходным элементам первого ряда) слишком мал для образования структур внедрения с углеродом без значительного искажения металлической решетки. Вследствие этого он образует ряд легко гидролизуемых карбидов достаточно сложной структуры.

Гидридокомплексы хорошо изучены, но простые бинарные гидриды неизвестны, что согласуется с положением этих металлов в области периодической системы, где находятся негидридообразующие элементы (т. 1, с. 69, 71).

24.3.1. Оксиды и халькогениды

Все три металла образуют гептаоксиды (табл. 24.4), но в то время как Tc_2O_7 и Re_2O_7 являются конечными продуктами горения металлов в избытке кислорода, для образования Mn_2O_7 требуется предварительное окисление марганца до степени окисления +7. Его выделяют в виде красновато-коричневой взрывоопасной маслянистой жидкости из зеленого раствора, получаемого действием концентрированной H_2SO_4 на соль манганата(VII). При стоянии он медленно теряет кислород, образуя MnO_2, но

Таблица 24.4. Оксиды элементов 7-й группы

Степень окисления	+7	+6	+5	+4	+3	+2
Mn	Mn_2O_7			MnO_2	Mn_2O_3 Mn_3O_4	MnO
Tc	Tc_2O_7	TcO_3 (?)		TcO_2		
Re	Re_2O_7	ReO_3	Re_2O_5	ReO_2		

детонирует при температуре ~95 °C и со взрывом окисляет большинство органических веществ. Молекула образована двумя тетраэдрами MnO_4 с общей вершиной и изогнутым мостиком Mn–O–Mn. Жидкость затвердевает при 5,9 °C, при этом получаются красные кристаллы, в которых сохраняются димеры с углом Mn–O–Mn 120,7° [4]. Два других гептаоксида представляют собой желтые твердые вещества, летучесть которых позволяет использовать их для очистки металлов и, как уже было сказано, играет решающую роль в промышленном производстве рения (Tc_2O_7: т. пл. 119,5 °C, т. кип. 310,6 °C; Re_2O_7: т. пл. 300,3 °C, т. кип. 360,3 °C). В пара́х оба оксида состоят из тетраэдров MO_4 с общей вершиной, но если у Tc_2O_7 эта структура сохраняется и в твердой фазе (с линейным фрагментом Tc–O–Tc), то твердый Re_2O_7 обладает необычной структурой, состоящей из полимерных двойных слоев тетраэдров ReO_4 с общими вершинами, чередующихся с октаэдрами ReO_6. Та же основная структурная единица, но дискретная обнаружена в дигидрате, поэтому его формулу лучше представлять в виде $[O_3Re–O–ReO_3(H_2O)_2]$. Его получают осторожным выпариванием водного раствора гептаоксида. Однако структура разрушается, если раствор хранить в течение нескольких месяцев. Осаждаются кристаллы моногидрата рениевой кислоты $HReO_4 \cdot H_2O$, состоящие из почти правильных тетраэдров ReO_4^- и ионов H_3O^+, связанных водородными мостиками [5].

Только рений образует устойчивый триоксид. Он представляет собой твердое вещество красного цвета с металлическим блеском, получаемое восстановлением Re_2O_7 с помощью CO. В структуре ReO_3 каждый атом Re имеет октаэдрическое окружение из атомов кислорода (рис. 24.2). Он обладает крайне низким электрическим сопротивлением, уменьшающимся при понижении температуры, как у настоящего металла: ρ (300 K) = 10 мкОм · см, ρ (100 K) = 0,6 мкОм · см. Очевидно, что единственный валентный электрон каждого атома Re делокализован в зоне проводимости кристалла. ReO_3 не реагирует с водой и водными растворами кислот и щелочей, однако при кипячении с концентрированными щелочами диспропорционирует на ReO_4^- и ReO_2. Сообщали о голубом пентаоксиде Re_2O_5, но он также склонен к диспропорционированию на соединения в степени окисления +7 и +4.

Степень окисления +4 единственная, в которой все три элемента образуют стабильные оксиды, но только для технеция этот оксид самый устойчивый. TcO_2 является конечным продуктом нагревания любой системы Tc/O до высоких температур, в то время как ReO_2 распадается на Re_2O_7 и металл

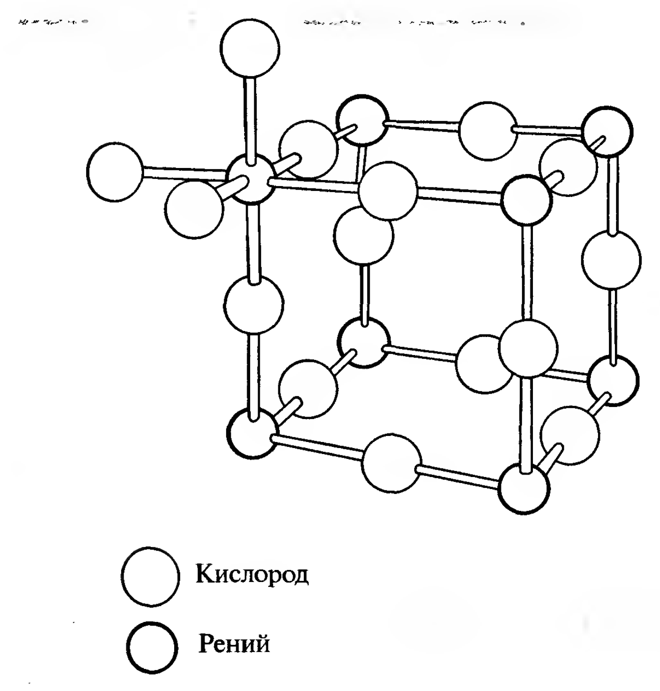


Рис. 24.2. Структура ReO_3. Следует отметить сходство с перовскитом (с. 301), которое можно интерпретировать следующим образом: если представить, что атом Re, показанный здесь с полным окружением из шести атомов O, — это маленький катион в центре рис. 21.3,*а*, то структура перовскита получается при помещении больших катионов (Ca^{II}) в центр выделенного куба и в 7 других эквивалентных позиций вокруг Re

при нагревании до 900 °C. Гидратированные TcO_2 и ReO_2 удобно получать восстановлением водных растворов MO_4^- цинком и соляной кислотой. Они легко дегидратируются. TcO_2 темно-коричневого цвета, а ReO_2 — иссиня-черного цвета. Оба диоксида обладают искаженной структурой рутила, подобно MoO_2 (с. 343).

Однако именно MnO_2 — самый важный оксид элементов этой группы, хотя он и не является самым стабильным оксидом марганца: он разлагается до Mn_2O_3 при нагревании выше 530 °C и служит удобным окислителем. Горячие концентрированные серная и соляная кислоты восстанавливают его до Mn(II):

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + O_2 + 2H_2O$$

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

причем последняя реакция раньше была основной в производстве хлора. Однако MnO_2 практически нерастворим и вследствие этого часто пассивен. В природе встречается в виде пиролюзита — самой распространенной руды марганца, которая находит применение во многих отраслях промышленности (см. дополнение 24.2).

История изучения структуры MnO_2 сложна и запутанна, в основном из-за нестехиометрии и из-за того, что в гидратированной форме он ведет себя как катионообменник. Поэтому возможно, что многие из полиморфных форм, о которых сообщалось, были просто загрязненными. Единственная стехиометрическая форма — это так называемый β-MnO_2 (пиролюзит), имеющий структуру рутила (с. 299), однако даже здесь возможны вариации состава от $MnO_{1,93}$ до $MnO_{2,0}$. β-MnO_2 можно получить при аккуратном разложении нитрата марганца(II). При осаждении из водных растворов, например путем восстановления щелочного MnO_4^-, образуется гидратированный MnO_2 с более открытой структурой, проявляющий свойства катионообменника, в результате полная дегидратация сопровождается частичной потерей кислорода.

Кроме черного $Re_2O_3 \cdot 2H_2O$, который легко окисляется до диоксида и получается при кипячении $ReCl_3$ в воде, освобожденной от воздуха, оксиды с металлом в степени окисления ниже +4 известны только для марганца. Mn_3O_4 образуется при нагревании любого оксида марганца до температуры ~1000 °C на воздухе; это минерал черного цвета гаусманит. Он имеет структуру шпинели (т. 1, с. 236) и поэтому описывается формулой $Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$, где Mn^{II} и Mn^{III} занимают соответственно тетраэдрические и октаэдрические позиции в кубической плотнейшей упаковке оксид-ионов. Проявляется, однако, тетрагональное искажение, обусловленное эффектом Яна–Теллера (с. 354) для Mn^{III}. Родственная структура, но с меньшим числом занятых позиций катионов, обнаружена у черного γ-Mn_2O_3, который можно получить окислением на воздухе и последующей дегидратацией гидроксида, осажденного из водных растворов Mn^{II}. Если MnO_2 подвергнуть нагреву до более низкой температуры, чем необходимо для получения Mn_3O_4 (например, до 800 °C), то образуется более устойчивая α-форма Mn_2O_3, структура которой включает атом Mn с КЧ 6, но с двумя более длинными по сравнению с остальными четырьмя связями Mn–O. Это, несомненно, еще одно проявление эффекта Яна–Теллера, ожидаемого для высокоспинового d^4-иона Mn^{III}, и, возможно, причина того, что Mn_2O_3 — единственный среди оксидов переходных металлов M^{III} — не образует структуру корунда (т. 1, с. 232).

Восстановление водородом любого оксида марганца приводит к низшему оксиду MnO, имеющему оттенки цвета от серого до зеленого. Это основный оксид, растворяющийся в кислотах с образованием

Дополнение 24.2. Применение диоксида марганца [6]

Хотя марганец в основном используется в производстве стали, он также находит широкое применение и вне металлургии. Часто используют марганец в форме MnO_2, а если нужна другая форма, то диоксид служит исходным сырьем.

Самая обширная область применения MnO_2 вне металлургии — производство сухих батарей (с. 525), на что ежегодно расходуется ~0,5 млн т руды. Наиболее распространены углеродно-цинковые батареи Лекланше, в которых углерод служит положительным электродом, а MnO_2 — деполяризатором для предотвращения нежелательного выделения газообразного водорода на угольном электроде; вероятно, протекает следующая реакция:

$$MnO_2 + H^+ + e^- \longrightarrow MnO(OH)$$

Только руда MnO_2 очень высокого качества может быть непосредственно использована для этой цели, и все чаще применяют «синтетический диоксид», получаемый электролизным окислением на аноде сульфата марганца(II).

Производство кирпича — еще одна важная сфера применения MnO_2, поскольку с его помощью получают различные оттенки: от красного до коричневого или серого. С давних времен он применяется для обесцвечивания при производстве стекла (отсюда «мыло стекловара»). Стекло всегда содержит железо, хотя бы на уровне микропримеси, что придает стеклу зеленоватый цвет. Добавление MnO_2 к расплавленному стеклу приводит к образованию красно-коричневого Mn^{III}, что выравнивает поглощение в видимой части спектра, давая «бесцветное», т.е. серое стекло. Недавно соединения селена заменили MnO_2 в этой области, однако последний в больших количествах используется для получения цветного (от розового до фиолетового) стекла.

Окислительные свойства MnO_2 находят применение при окислении анилина в гидрохинон — важный фотопроявитель, а также в производстве красителей и красок.

В электронной промышленности еще в 1950-х гг. были признаны преимущества керамических ферритов ($M^{II}Fe_2O_4$) с высоким электрическим сопротивлением и меньшей стоимостью (с. 411) перед металлическими магнитами, а «мягкие» ферриты (M^{II} = Mn, Zn) — самые распространенные из них. Их применяют в преобразователях развертки и в системах фокусировки телевизоров. И, конечно, MnO_2 природного или искусственного происхождения необходим для их производства.

катиона Mn^{II}. Он имеет структуру каменной соли и характеризуется некоторой нестехиометрией (от $MnO_{1,00}$ до $MnO_{1,045}$), но основной интерес вызывает тот факт, что это классический пример антиферромагнитного соединения. При снижении температуры ниже ~118 K (его точка Нееля) происходит быстрое уменьшение значения магнитного момента, так как спариваются спины электронов соседних атомов Mn. Полагают, что в основе процесса лежит механизм сверхобменного взаимодействия, при котором взаимодействие передается через промежуточные немагнитные оксид-ионы. (MnO_2 также становится антиферромагнетиком при температуре ниже 92 K, в то время как упорядочение в Mn_3O_4 приводит к ферримагнетизму при температуре ниже 43 K.)

Сульфиды не так многочисленны и менее изучены, чем оксиды, но, как и следовало ожидать, благоприятствуют более низким степеням окисления у металлов. Так, марганец образует MnS_2 со структурой пирита (с. 36), в которой присутствуют дискретные ионы Mn^{II} и S_2^{2-}. При нагревании он разлагается на MnS и серу. Зеленый MnS — самый стабильный сульфид марганца, подобно MnO имеет структуру каменной соли и относится к сильным антиферромагнетикам ($T_N = -121$ °C). Известны также менее устойчивые формы красного цвета, а светло-розовый осадок, образуемый при пропускании H_2S через водный раствор Mn^{II}, — это гидратированная форма, которая очень медленно переходит в зеленую форму. Соответствующие селениды очень похожи: $Mn^{II}Se_2$ (структура типа пирита) и MnSe (тип NaCl) антиферромагнитны ($T_N = -100$ °C).

Технеций и рений демонстрируют более высокие степени окисления в своих бинарных халькогенидах. Оба образуют черные диамагнитные гептасульфиды M_2S_7, которые изоморфны и при нагревании разлагаются на $M^{IV}S_2$ и серу. Эти дисульфиды, в отличие от $Mn^{II}S_2$ типа пирита, содержат одноатомные ионы S^{2-}; диселениды весьма похожи. В TcS_2, $TcSe_2$ и ReS_2 координация M^{IV} атомами S (или Se) тригонально-призматическая, структуры слоистые, изоморфные ромбоэдрической полиморфной модификации MoS_2. ReS_2 также имеет слоистую структуру, но с октаэдрической координацией Re^{IV}.

Более низкие формальные степени окисления стабилизируются связыванием M–M в тройных халькогенидах, таких как $M^I_4M_6Q_{12}$, $M^I_4M_6Q_{13}$ (M^I — щелочной металл; M = Re, Tc; Q = S, Se) и недавно описанном $M^I_{10}M_6S_{14}$ [7]. Все эти структуры основаны на октаэдрических кластерных единицах M_6X_8 с «шапками» над всеми гранями. Такие фрагменты найдены в фазах Шеврёля (с. 351) и в дигалогенидах Mo и W (с. 355).

24.3.2. Оксоанионы

Низшие оксиды марганца основные, они реагируют с растворами кислот с образованием солей катионов Mn^{II} и Mn^{III}. В то же время высшие оксиды обладают кислотными свойствами и реагируют с щелочами с образованием солей оксоанионов. При этом отсутствует полимеризация, которая так характерна для химии элементов 6-й группы.

Сплавление MnO_2 с гидроксидом щелочного металла и окислителем типа KNO_3 приводит к образованию темно-зеленых солей манганата(VI) — манганатов, устойчивых в сильнощелочных растворах, но легко диспропорционирующих в нейтральных или кислых растворах (см. рис. 24.1)

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$$

Соли манганата(VII) (перманганаты) интенсивного темно-фиолетового цвета можно получить в водном растворе окислением солей марганца(II) очень сильными окислителями, такими как PbO_2 или $NaBiO_3$. Промышленный способ получения состоит в окислительном сплавлении MnO_2 со щелочью с последующим электролитическим окислением манганата(VI):

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \longrightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

$$2K_2MnO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2KMnO_4 + 2KOH + H_2$$

Самый важный манганат(VII) — $KMnO_4$, который производится ежегодно в количестве нескольких десятков тысяч тонн. Это хорошо известный окислитель, используемый в аналитической химии:

в кислом растворе:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O; \quad E^\circ = +1{,}51 \text{ В}$$

в щелочном растворе:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-; \quad E^\circ = +1{,}23 \text{ В}$$

Он также применяется в качестве окислителя в промышленном производстве сахарина и бензойной кислоты, а в медицине — в качестве дезинфицирующего средства. Его все чаще используют для очистки воды, так как у него есть два преимущества перед хлором: он не меняет вкус воды, а образующийся MnO_2 одновременно коагулирует коллоидные примеси.

Восстановление $KMnO_4$ водным раствором Na_2SO_3 приводит к ярко-синему тетраоксоманганату(V) (гипоманганату, MnO_4^{3-}), образование которого в качестве промежуточного продукта предполагается в некоторых органических реакциях окисления. Он нестабилен и склонен к диспропорционированию.

Все ионы $[MnO_4^{n-}]$ тетраэдрические с длиной связи Mn–O 0,1629 нм в MnO_4^- и 0,1659 нм в MnO_4^{2-}. K_2MnO_4 изоморфен K_2SO_4 и K_2CrO_4. Напротив, единственные тетраэдрические оксоанионы Tc и Re — это ионы тетраоксотехнетата(VII) (пертехнетата) и тетраоксорената(VII) (перрената). Подобно $HMnO_4$, $HTcO_4$ и $HReO_4$ являются сильными кислотами и образуются при растворении гептаоксидов в воде. Из этих растворов могут быть получены темно-красные кристаллы состава $HTcO_4$ для Tc и желтоватые кристаллы $Re_2O_7 \cdot 2H_2O$ или $HReO_4 \cdot H_2O$ для Re (с. 378).

Ионы $[TcO_4]^-$ и $[ReO_4]^-$ играют чрезвычайно важную роль в химии Tc и Re. Они всегда образуются при действии на соединения Tc и Re окислителей, например азотной кислоты или пероксида водорода, и хотя они восстанавливаются в водных растворах с помощью, например, Sn^{II}, Fe^{II}, Ti^{III} и I^-, они значительно более слабые окислители, чем MnO_4^-. Кроме того, в отличие от MnO_4^-, они стабильны в щелочном растворе и бесцветны, в то время как MnO_4^- обладает интенсивно фиолетовой окраской. На самом деле спектры поглощения трех ионов MO_4^- очень похожи и обусловлены переходами с переносом заряда между O^{2-} и M^{VII}, но энергии этих переходов отражают относительные окислительные способности M^{VII}. Так, интенсивный цвет $[MnO_4]^-$ объясняется тем, что поглощение происходит в видимой части спектра, в то время как для $[ReO_4]^-$ оно смещено в УФ-область с большей энергией, поэтому ион бесцветен. Ионы $[TcO_4]^-$ также обычно бесцветны, но поглощение начинается на самой границе видимой части спектра, поэтому возможно, что красный цвет кристаллов $HTcO_4$, а также неустойчивое красное окрашивание, о котором сообщалось при описании некоторых реакций TcO_4^-, обусловлены небольшими искажениями иона от тетраэдрической симметрии, что приводит к достаточному сдвигу поглощения к синему краю видимого спектра и красному окрашиванию. Можно ожидать, что ионы $[MO_4]^-$ действуют как основания Льюиса (ср. с ClO_4^-, с. 212); действительно описаны несколько моно- и бис$[ReO_4]^-$-комплексов с Co^{II}, Ni^{II} и Cu^{II}; причем обнаружены и монодентатный, и мостиковый способы координации [8].

Сплавление ренатов(VII) с основным оксидом приводит к образованию так называемых орто- и мезоперренатов (M_5ReO_6 и M_3ReO_5, M = Na, $^1/_2$Ca и т.д.), в то время как добавление металлического рения к расплаву (и удаление кислорода) дает

ренат(VI) (например, Ca_3ReO_6). Имеются факты, подтверждающие существование $[ReO_6]^{5-}$ и $[ReO_6]^{6-}$, однако, возможно, лучше рассматривать все эти соединения как смешанные оксиды. В любом случае ясно, что координационная сфера металла расширяется по сравнению с координационной сферой меньшего по размеру Mn в тетраэдрических ионах $[MnO_4]^{n-}$. Для технеция также были получены подобные соединения.

24.3.3. Галогениды и оксиды-галогениды

Известные галогениды и оксиды-галогениды металлов этой группы приведены в табл. 24.5 и 24.6 соответственно.

Высший галогенид каждого металла, естественно, фторид: ReF_7 (единственный термически устойчивый гептагалогенид переходного металла), TcF_6 и MnF_4. Это еще раз подтверждает низкую способность марганца принимать высокие степени окисления по сравнению не только с Tc и Re, но также и с хромом, который образует CrF_6 и CrF_5. Из низших галогенидов наиболее интересны тригалогениды рения, существующие в виде трехъядерных кластеров, которые чрезвычайно характерны для Re^{III}.

За исключением ReF_5, получаемого при восстановлении ReF_6 на вольфрамовой проволоке при 600 °C, все известные пента-, гекса- и гептагалогениды Re и Tc можно получить прямой реакцией из простых веществ при правильном подборе условий (температуры и давления), хотя были предложены

Таблица 24.5. Галогениды элементов 7-й группы

Степень окисления	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
+7	ReF_7 желтый т. пл. 48,3 °C, т. кип. 73,7 °C			
+6	TcF_6 желтый т. пл. 37,4 °C, т. кип. 55,3 °C	$TcCl_6$ зеленый т. пл. 25 °C		
	ReF_6 желтый т. пл. 18,5 °C, т. кип. 33,7 °C	$ReCl_6$ красно-зеленый т. пл. 29 °C (дихроичн.)		
+5	TcF_5 желтый т. пл. 50 °C, т. кип. (разлаг.)	–		
	ReF_5 желто-зеленый т. пл. 48 °C, т. кип. (экстрапол.) 221 °C	$ReCl_5$ коричнево-черный т. пл. 220 °C	$ReBr_5$ темно-коричневый разлаг. 110 °C	
+4	MnF_4 синий, разлаг. выше комн. темпер.	–	–	
	–	$TcCl_4$ красный субл. > 300 °C	(?$TcBr_4$) красно-коричневый	
	ReF_4 синий, субл. > 300 °C	$ReCl_4$ фиолетово-черный разлаг. 300 °C	$ReBr_4$ темно-красный	ReI_4 черный разлаг. выше комн. темпер.
+3	MnF_3 красно-фиолетовый	–	–	–
	–	$[ReCl_3]_3$ темно-красный субл. 500 °C (разлаг.)	$[ReBr_3]_3$ красно-коричневый	$[ReI_3]_3$ блестящий черный разлаг. при нагрев.
+2	MnF_2 светло-розовый т. пл. 920 °C	$MnCl_2$ розовый т. пл. 652 °C, т. кип. ~1200 °C	$MnBr_2$ розовый т. пл. 695 °C	MnI_2 розовый т. пл. 613 °C

Таблица 24.6. Оксиды-галогениды элементов 7-й группы

Степень окисления	Фториды			Хлориды	Бромиды
+7	–	–	MnO_3F темно-зеленый т. пл. −78 °C, т. кип. (экстрапол.) 60 °C	MnO_3Cl летучая зеленая жидкость	–
	–	–	TcO_3F желтый т. пл. 18,3 °C, т. кип. ~100 °C	TcO_3Cl бесцветный	–
	$ReOF_5$ кремовый т. пл. 43,8 °C, т. кип. 73,0 °C	ReO_2F_3 желтый т. пл. 90 °C, т. кип. 185 °C	ReO_3F желтый т. пл. 147 °C, т. кип. 164 °C	ReO_3Cl бесцветный т. пл. 4,5 °C, т. кип. 130 °C	ReO_3Br бесцветный т. пл. 39,5 °C
+6	–			MnO_2Cl_2 летучая коричневая жидкость	–
	$TcOF_4$ синий т. пл. 134 °C, т. кип. (экстрапол.) 165 °C			$TcOCl_4$ синий	–
	$ReOF_4$ синий т. пл. 108 °C, т. кип. 171 °C			$ReOCl_4$ коричневый т. пл. 30 °C, т. кип. (экстрапол.) 228 °C	$ReOBr_4$ синий
+5	–			$MnOCl_3$ летучая жидкость	–
	–			$TcOCl_3$	$TcOBr_3$ черный
	$ReOF_3$ черный			–	–

и разные специальные способы. Эти соединения представляют собой летучие твердые вещества, их цвет меняется от бледно-желтого (ReF_7) до темно-коричневого ($ReBr_5$), они легко гидролизуются водой, диспропорционируя при этом на относительно более устойчивые $[MO_4]^-$ и MO_2, например:

$$3ReCl_5 + 8H_2O \longrightarrow HReO_4 + 2ReO_2 + 15HCl$$

Из-за склонности к образованию смеси галогенидов и легкости образования оксогалогенидов, если не очень тщательно удалены воздух и влага (даже иногда из-за взаимодействия со стеклом), не все галогениды изучены достаточно хорошо. По данным спектроскопии ReF_7 имеет структуру пентагональной бипирамиды, а ReX_6, по-видимому, октаэдра. $ReCl_5$ на самом деле является димером $Cl_4Re(\mu\text{-}Cl)_2ReCl_4$, в котором атомы Re имеют октаэдрическую координацию.

Тетрагалогениды получают разными методами. Высший галогенид марганца MnF_4 можно получить непосредственно из простых веществ, как и $TcCl_4$ — единственный термически устойчивый хлорид Tc. $TcCl_4$ представляет собой красное твердое возгоняющееся вещество, структура которого состоит из бесконечных цепочек из сочлененных ребрами октаэдров $TcCl_6$. В отличие от него черный $ReCl_4$, получаемый нагреванием $ReCl_3$ и $ReCl_5$ в запаянной трубке при 300 °C, построен из пар октаэдров $ReCl_6$ с общими гранями (как в $[W_2Cl_9]^{3-}$, с. 354), а эти димеры объединены в цепочки через общие вершины. Близкое расположение атомов Re в каждой паре (0,273 нм) указывает на наличие связи металл–металл, хотя и не настолько ярко выраженной, как в соединениях Re^{III}.

Трифторид MnF_3 — химически активное, но термически устойчивое твердое вещество красно-фиолетового цвета, которое получают фторированием любого галогенида Mn^{II}; его кристаллическая решетка состоит из октаэдров MnF_6, искаженных из-за эффекта Яна–Теллера, характерного для ионов

d^4. Галогениды Re^{III} получают термическим разложением $ReCl_5$, $ReBr_5$ и ReI_4. Темно-красный хлорид состоит из треугольных кластеров атомов Re с хлоридными мостиками. При этом один из двух расположенных вне плоскости атомов Cl у каждого атома Re образует мостик с соседними тримерными кластерами (рис. 24.3). После образования связей Re–Cl каждый ион Re^{III} имеет конфигурацию d^4, и наблюдаемый диамагнетизм можно объяснить тем, что все четыре электрона каждого атома Re участвуют в образовании двойных связей ($\sigma + \pi$) с двумя соседними атомами Re. С этим согласуется расстояние Re–Re, равное 0,249 нм (ср. с 0,275 нм в металлическом рении). Re_3Cl_9 может возгоняться в вакууме, однако зеленый цвет паров, по-видимому, свидетельствует о разрушении кластера в паровой фазе. Соединение растворяется в воде, при этом получается красный раствор, который медленно гидролизуется до образования гидратированного Re_2O_3; а в концентрированной соляной кислоте он дает устойчивый к окислению красный раствор. Из него могут осаждаться гидраты Re_3Cl_9 и ряд сложных хлоридов, в которых сохраняются кластеры-тримеры [9].

Бромид Re_3Br_9 подобен Re_3Cl_9, но иодид (твердое вещество черного цвета, также трехъядерный) термически менее устойчив, и только два атома Re в каждом кластере связаны с соседними кластерами, таким образом возникают бесконечные цепочки тримерных фрагментов, а не плоские сетки.

За исключением возможно существующего ReI_2, до сих пор простые дигалогениды были известны в этой группе лишь для Mn. Они представляют собой бледно-розовые соли, получаемые простым растворением металла или карбоната в водной HX. MnF_2 нерастворим в воде и не образует гидратов, но остальные дигалогениды образуют ряд хорошо растворимых гидратов, из которых наиболее распространены тетрагидраты.

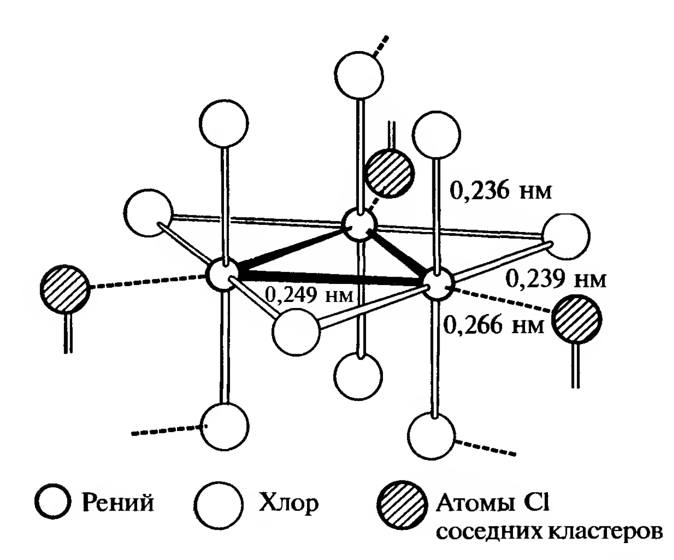


Рис. 24.3. Идеализированная структура Re_3Cl_9; в кристаллах $ReCl_3$ тримеры образуют плоскую гексагональную сетку. Координационные позиции, занятые атомами Cl из соседних кластеров, легко могут быть заняты рядом других лигандов

Оксиды-галогениды марганца — жидкости зеленого цвета (за исключением коричневого MnO_2Cl_2); примечательна их неустойчивость (вплоть до взрыва). MnO_3F можно получить обрабатывая $KMnO_4$ фторсульфоновой кислотой (HSO_3F), в то время как взаимодействие Mn_2O_7 с хлорсульфоновой кислотой приводит к образованию смеси $MnO_3Cl + MnO_2Cl_2 + MnOCl_3$.

Оксиды-галогениды технеция и рения более многочисленны и более устойчивы, чем оксиды-галогениды марганца, хотя все они легко гидролизуются (в случае степеней окисления +5 и +6 с диспропорционированием на $[MO_4]^-$ и MO_2). В этом отношении их можно рассматривать как промежуточное звено между галогенидами и оксидами, которые при высоких степенях окисления металла более стабильны. Взаимодействие оксидов с галогенами и галогенидов с кислородом служит распространенным методом их получения. Не все структуры хорошо изучены; $ReOCl_4$ может служить примером квадратно-пирамидальной структуры.

24.3.4. Комплексные соединения марганца, технеция и рения [3, 10, 11]

Степень окисления VII (d^0)

Координационные соединения металлов 7-й группы в этой степени окисления ограничиваются в основном несколькими легко гидролизуемыми оксогалогенидными комплексами Re, такими как $KReO_2F_4$. Помимо них известны изоморфные гидриды технеция и рения K_2MH_9, которые формально содержат M^{VII} и H^-. Первым был получен гидрид рения в виде бесцветного диамагнитного продукта восстановления $KReO_4$ калием в водном растворе диаминоэтана (этилендиамина). Установление его структуры (рис. 24.4,*а*) ярко иллюстрирует проблемы, возникающие при идентификации нового соединения, если его выделение в чистом виде затруднено и традиционным химическим анализом нельзя получить точные данные по сте-

хиометрии[1]. Известно несколько других гидридокомплексов, из которых можно упомянуть красновато-оранжевый двухъядерный $(Et_4N)[Re_2H_9 \cdot (triphos)]$. Его получают действием $MeC(CH_2PPh_2)_3$ на $(Et_4N)_2[ReH_9]$ в ацетонитриле. Структуру аниона (рис. 24.4,*б*) можно рассматривать как тридентатный лиганд $[ReH_9]^{2-}$, координированный с $Re(triphos)^+$, и, поскольку атомы металла находятся на расстоянии 0,2594 нм, считается, что в нем образуется тройная связь Re≡Re [12] (хотя в этом случае ион $[ReH_9]^{2-}$ следует рассматривать как тетрадентатный, а атом Re с КЧ 10).

Степень окисления VI (d^1)

В этом случае также доминируют фторо- и оксокомплексы рения. Продуктом реакции KF с ReF_6 в инертном тефлоновом сосуде является розовый $K_2[ReF_8]$, анион которого имеет структуру квадратной призмы; гидролиз превращает его в $K[ReOF_5]$.

Интересное соединение, которое обычно рассматривают при обсуждении химии рения(VI), — зеленый кристаллический дитиолат $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$. Это первый комплекс, для которого была надежно установлена структура тригональной призмы (см. рис. 19.6, с. 256). Однако интерес вызывала не только его структура; при изучении этого и других комплексов с такими лигандами возникала проблема, связанная со степенью окисления металла. Можно предположить, что способ координации лиганда соответствует одному из двух предельных вариантов (или некоторому промежуточному между ними):

(Ph—C═S / Ph—C═S)$_3$ → Re^0 или (Ph—C—S / Ph—C—S)$_3$ Re^{VI}

Основное различие между этими предельными вариантами заключается в том, что в первом случае

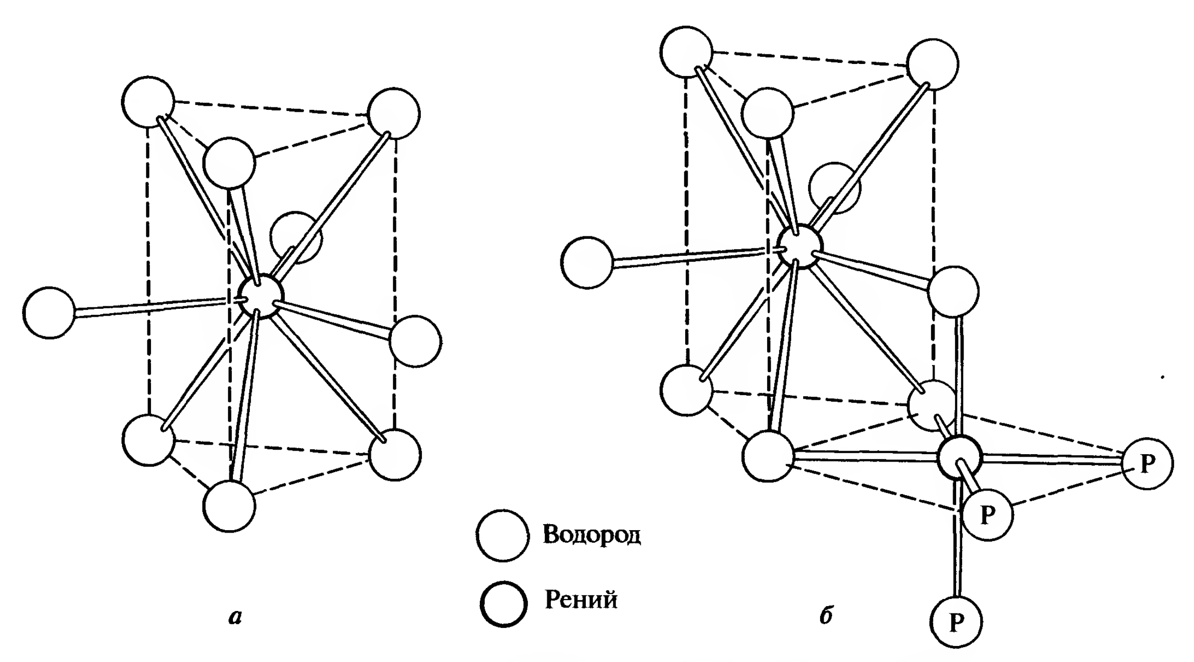


Рис. 24.4. *а* — Трехшапочная тригонально-призматическая структура аниона $[ReH_9]^{2-}$. *б* — Строение $[Re_2(\mu\text{-}H)_3 \cdot H_6MeC(CH_2PPh_2)_3]^-$. Для наглядности показаны только атомы P фосфинового лиганда

[1] Эти трудности удалось преодолеть только благодаря применению большого числа физических методов. Первоначально предполагали, что продуктом является $K[Re(H_2O)_4]$, в котором Re^- имеет геометрию плоского квадрата (по аналогии с изоэлектронной Pt^{II}). Однако спектры ЯМР указали на наличие связи Re–H, так что соединение записали в виде $KReH_4 \cdot 2H_2O$. Затем новые данные анализа заставили предположить, что предыдущие продукты были загрязнены примесями, и на этот раз была предложена формула K_2ReH_8. Тогда наблюдаемый диамагнетизм можно было объяснить только существованием связи металл–металл между атомами (d^1) Re(VI). Но затем рентгеноструктурный анализ, показавший, что атомы Re отстоят на расстояние 0,550 нм друг от друга, исключил эту возможность. Проблема была окончательно решена, когда методом нейтронографии установили формулу $KReH_9$ и структуру трехшапочной тригональной призмы. Спектр ЯМР показывает только один протонный сигнал, несмотря на существование разных протонов («шапки» и призма), что, как полагают, объясняется быстрым обменом между этими позициями.

Re сохраняет свои валентные электроны на *d*-орбиталях, в то время как во втором случае он отдает 6 из них на делокализованные орбитали лиганда. В любом случае должны проявляться парамагнитные свойства, поскольку у рения нечетное число валентных электронов. Магнитный момент, равный 1,79 μ_B, соответствует одному неспаренному электрону, а данные ЭПР, показывают, что этот электрон находится в основном на лигандах. Таким образом, ясно, что должна быть промежуточная степень окисления, но неизвестно, какая именно. Вследствие этой неопределенности дитиолатные и другие подобные им лиганды были эмоционально названы К. Йоргенсеном [13] «не невинными» (non-innocent) лигандами.

Степень окисления V (d^2)

Соединения Mn в этой степени окисления достаточно редки, а соединения Tc важны в фармацевтике, поэтому их химические свойства активно изучались. Известны некоторые фторсодержащие комплексы Tc и Re, такие как соли $[MF_6]^-$, однако преобладают оксосоединения, например $[MOCl_5]^{2-}$ и $[MOX_4]^-$ (X = Cl, Br, I). Ионы $[MOX_4]^-$ имеют структуру квадратной пирамиды с апикальной группой M=O, при этом фрагмент MO^{3+} напоминает VO^{2+}: он обнаружен и в других соединениях (в частности, в соединениях, содержащих фосфины) и делает лабильным любой лиганд в *транс*-положении. Для их идентификации удобно применять ИК-спектроскопию: частота валентных колебаний связи M=O находится в диапазоне 890–1020 $см^{-1}$ для Tc=O и обычно на 20 $см^{-1}$ ниже для Re=O. Группа M≡N также стабилизирует эту степень окисления, возможно вследствие того, что π-связи способны понижать заряд на M^V. Эта группа найдена в таких соединениях, как $[MNX_2(PR_3)_3]$ и $[MNX_2(PR_3)_2]$ (X = Cl, Br, I), образующихся, при восстановлении $[MO_4]^-$ гидразином в присутствии соответствующих лигандов, из которых особенно удобны фосфины[1)]. И в этом случае частоты валентных колебаний полезны для идентификации: они находятся в диапазоне 1050–1100 $см^{-1}$ для Tc≡N и на ~20 $см^{-1}$ ниже для Re≡N. Был получен восьмикоординационный и, по-видимому, додекаэдрический $[Re(diars)_2Cl_4]ClO_4$, а его аналог с Tc примечателен как первый пример комплекса Tc с КЧ 8.

Степень окисления IV (d^3)

Это, по-видимому, высшая степень окисления, в которой марганец способен к комплексообразованию. Мономеры редки, хотя известны $K_2[MnX_6]$, где X = F, Cl, IO_3, CN, в то же время ди- и полимерные соединения более многочисленны и привлекли внимание в качестве моделей фермента, катализирующего окисление воды в фотосистеме II [15] (важная стадия фотосинтеза растений). Как полагают, здесь задействовано ядро $Mn(\mu\text{-}O)_2Mn$, поэтому были изучены [16] окислительно-восстановительные свойства таких соединений, как $[(L\text{-}L)_2 \cdot Mn(\mu\text{-}O)_2Mn(L\text{-}L)_2]^{n+}$ (L-L = 1,10-фенантролин, 2,2′-бипиридил; n = 2, 3, 4, что соответствует парам Mn^{III}–Mn^{III}, Mn^{III}–Mn^{IV} и Mn^{IV}–Mn^{IV}). В качестве лигандов использовали также основания Шиффа и карбоксилаты, были получены комплексы с OH-мостиками и с тройными мостиками. Полностью окисленные частицы Mn^{IV}–Mn^{IV} часто можно регистрировать только электрохимически, поэтому они недостаточно полно описаны. Исключение представляет тетрамер Mn^{IV} $[Mn_4O_6(tacn)_4]^{4+}$, получаемый окислением на воздухе Mn^{2+} в присутствии 1,4,7-триазациклононана. Его ядро имеет структуру адамантана, причем каждый атом Mn связан с одним лигандом tacn и тремя μ_2-O-мостиками (рис. 24.5,*а*).

Сравнительно небольшое число соединений Tc^{IV} используется в радиофармацевтике, поэтому химии его соединений в этой степени окисления уделяли сравнительно мало внимания. У обоих более тяжелых элементов склонность к образованию оксосоединений уменьшается, в то же время стремление к образованию кратных связей M–M еще не так ярко выражено, как в более низких степенях окисления. Наиболее важные соединения — соли $[MX_6]^{2-}$ (M = Tc, Re; X = F, Cl, Br, I). Комплексы с фтором получают действием HF на один из других галогенидных комплексов, которые в свою очередь получают восстановлением $[MO_4]^-$ (обычно с применением I^-) в водном растворе HX. Соответствующие комплексы Tc и Re очень похожи, однако интересное различие между Tc^{IV} и Re^{IV} проявляется в их взаимодействии с CN^-. В результате реакции KCN с K_2ReI_6 в метаноле получается смесь $K_4[Re^{III}(CN)_7] \cdot 2H_2O$ и $K_3[Re^VO_2(CN)_4]$, в то время как аналогичная реакция K_2TcI_6 с KCN приводит к образованию парамагнитного красновато-коричневого осадка, как полагают, состава $K_2[Tc(CN)_6]$.

---

1) О других соединениях, содержащих фрагмент Tc≡N, см., например [14].

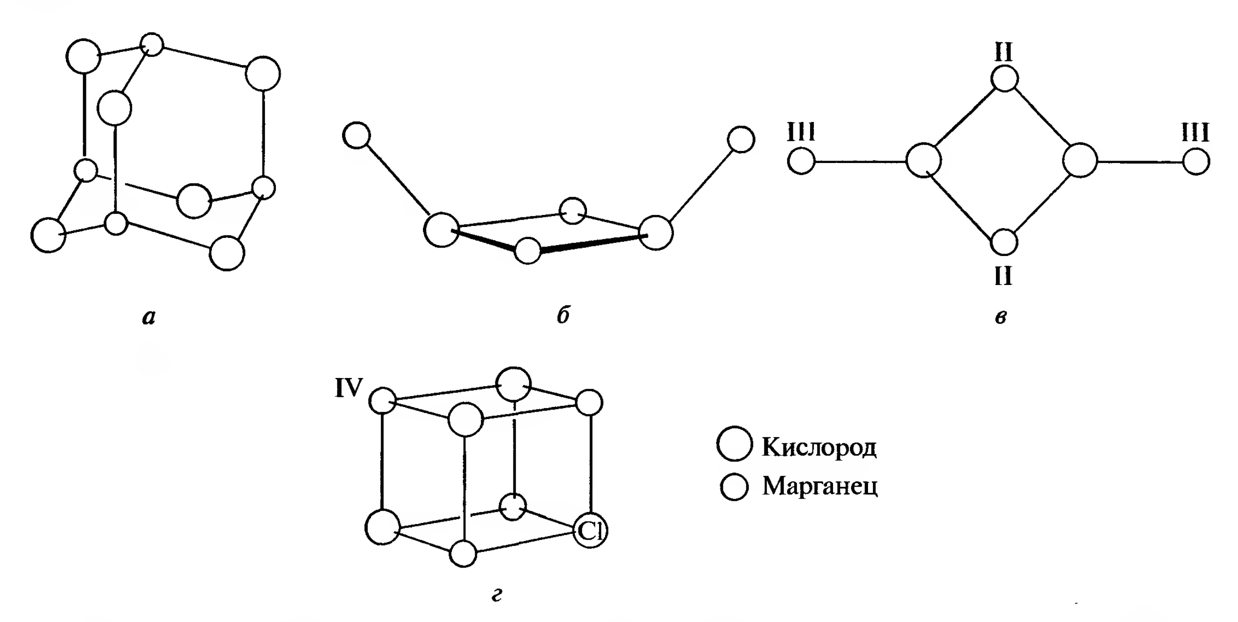


Рис. 24.5. Ядра некоторых комплексов Mn_4: адамантаноподобный $\{Mn_4^{IV}O_6\}$ в $[Mn_4O_6(tacn)_4]^{4+}$ (*а*); $\{Mn_4^{III}O_2\}$ со структурой бабочки в $[Mn_4O_2(MeCOO)_7(bipy)_2]^+$ (*б*); плоский $\{Mn_2^{II}Mn_2^{III}O_2\}$ в $[Mn_4O_2(MeCOO)_6(bipy)_2]$ (*в*); кубаноподобный $\{Mn_3^{III}Mn^{IV}O_3Cl\}$ в $[Mn_4O_3Cl_4(MeCOO)_3(py)_3]$ (*г*)

Степень окисления III (d^4)

Практически все комплексы марганца(III) октаэдрические и высокоспиновые с магнитным моментом, близким к значению чисто спинового момента (4,90 μ_B) для четырех неспаренных электронов. Полагают, что d^4-конфигурация подвергается эффекту Яна–Теллера (с. 354). По неясным причинам ион $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$, содержащийся в квасцах $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, не проявляет заметных отклонений от октаэдрической симметрии (удлинение двух *транс*-связей), обнаруженных, например, в твердом MnF_3, октаэдрических позициях Mn^{III} в Mn_3O_4, $[Mn(acac)_3]$ и в трис(трополонато)марганце(III). Марганец(III) проявляет сильные окислительные свойства в водном растворе и склонен к диспропорционированию на Mn^{IV} (MnO_2) и Mn^{II} (см. рис. 24.1). Однако он стабилизируется O-донорными лигандами, что подтверждается быстрым потемнением изначально белого $Mn(OH)_2$ на воздухе по мере его окисления до гидратированного Mn_2O_3 или $MnO(OH)$ и получением $[Mn(acac)_3]$ путем окисления кислородом воздуха водного Mn^{II} в присутствии ацетилацетоната. Известен также $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, в то время как оксоанионные лиганды (фосфат и сульфат) стабилизируют водные растворы. Основными способами получения Mn^{III} служат восстановление $KMnO_4$ или окисление Mn^{II}. Последний способ можно осуществить электролизом, но обычно получают красно-коричневый ацетат. Он похож на «основный» ацетат хрома(III), т.е. включает структурную единицу $[Mn_3O(MeCOO)_6]^+$ (см. рис. 23.9, с. 362). Гидрат получают окислением ацетата марганца(II) с помощью $KMnO_4$ в ледяной уксусной кислоте, а безводную соль — действием уксусного ангидрида на гидратированный нитрат марганца(II).

Число известных полиядерных комплексов марганца с кислородными мостиками, многие из которых включают смешанные степени окисления и легко вступают в окислительно-восстановительные реакции, быстро растет [16]. Окисление раствора ацетата марганца(II) в этаноле с помощью $(Bu_4^nN)MnO_4$ в присутствии уксусной кислоты и пиридина может приводить к образованию либо соединения Mn^{III} $[Mn_3O(MeCOO)_6(py)_3]^+$, либо соединения $Mn^{II}Mn_2^{III}$ $[Mn_3O(MeCOO)_6(py)_3]$. При добавлении бипиридила к их растворам в ацетонитриле получаются четырехъядерные $[Mn_4O_2(MeCOO)_7(bipy)_2]^+$ и $[Mn_4O_2 \cdot (MeCOO)_6(bipy)_2]$ соответственно. Структуры центральных ядер этих и других комплексов Mn_4 [17] показаны на рис. 24.5.

Сообщалось о структурах с более высокой нуклеарностью (до 12), например в $[Mn_{12}O_{12}(RCOO)_{16}(H_2O)_4]$ (R = Me, Ph) [18]. Ядра этих двух соединений, представляющих интерес как потенциальные «строительные блоки» в синтезе молекулярных ферромагнетиков, состоят из центрального куба $\{Mn_4^{IV}(\mu\text{-}O)_4\}$, связанного O-мостиками с восемью атомами Mn.

Наиболее важный низкоспиновый октаэдрический комплекс Mn^{III} — темно-красный цианокомплекс $[Mn(CN)_6]^{3-}$, получаемый при продувании воздуха через водный раствор Mn^{II} и CN^-. Известны также $[MnX_5]^{2-}$ (X = F, Cl); при этом хлороком-

плекс (по крайней мере в сочетании с катионом $[bipyH_2]^{2+}$) примечателен как пример квадратно-пирамидального комплекса марганца.

Комплексы технеция(III) доступны, особенно если стабилизированы лигандами, способными к образованию дативной связи, т.е. обратному переносу электронов от металла. Чаще всего они имеют КЧ 6. Лучше всего изучен, по-видимому, $[Tc(diars)_2Cl_2]ClO_4$, получаемый реакцией *о*-фениленбисдиметиларсина и HCl с $HTcO_4$ в водно-спиртовом растворе. Ему изоморфен аналог с Re^{III}, однако для восстановления $[ReO_4]^-$ требуется участие такого восстановителя, как H_3PO_2. Другими примерами могут служить $[Tc(NCS)_6]^{3-}$ и $[Tc\{SC(NH_2)_2\}_6]^{3+}$. Известны также семикоординационные соединения типа $[M(CN)_7]^{4-}$, а недавно сообщалось [19] о получении диамагнитного 5-координационного $[MCl(N_2Ar)_2(PPh_3)_2]$ при взаимодействии в этаноле $[MOCl_4]^-$ с избытком арилгидразина и PPh_3.

Обычно Re^{III} легко окисляется до Re^{IV} или Re^{VII}, если он не стабилизирован связью металл–металл [20], как в уже рассмотренных тригалогенидах. Были изучены комплексы рения(III) с хлорид- и бромид-ионами. Они представлены двумя типами — $[Re_3X_{12}]^{3-}$ и $[Re_2X_8]^{2-}$, причем в обоих случаях присутствуют кратные связи Re–Re. При растворении Re_3Cl_9 или Re_3Br_9 в концентрированной HCl или HBr соответственно можно осадить при добавлении подходящего однозарядного катиона устойчивые диамагнитные соли красного цвета. Они имеют формулу M^IReX_4; ранее полагали, что это уникальные примеры низкоспиновых тетраэдрических комплексов. Однако рентгеноструктурный анализ показал, что анионы тримерные, имеют ту же структуру, что и галогениды (см. рис. 24.3), и подобно последним включают двойные связи Re=Re. Их химические свойства также отражают их структуру, поскольку три галогенид-иона из тримера могут замещаться такими лигандами, как MeCN, Me_2SO, Ph_3PO и PEt_2Ph с образованием нейтральных комплексов $[Re_3L_3X_9]$.

Синие диамагнитные комплексы $[Re_2X_8]^{2-}$ получают при восстановлении $[ReO_4]^-$ в водном растворе HCl или HBr с помощью H_3PO_2. Затем их можно осадить в виде солей при добавлении подходящего катиона. Более эффективным методом, приводящим к образованию растворимого в полярных органических растворителях продукта, является взаимодействие $(NBu_4)ReO_4$ с бензоилхлоридом при кипячении с обратным холодильником с последующим добавлением раствора $(NBu_4)Cl$ в этаноле, насыщенном HCl. Соли анионов $[Re_2X_8]^{2-}$ служат исходными веществами для синтеза практически всех соединений дирения(III), а сам ион был одним из первых примеров четверной связи в устойчивом соединении (см. с. 365). Структура $[Re_2Cl_8]^{2-}$ показана на рис. 24.6; как и в $[Mo_2Cl_8]^{2-}$ (рис. 23.11, с. 364), атомы хлора находятся в заслоненной ориентации. В обоих ионах металл имеет конфигурацию d^4, которую и следует ожидать, если присутствует δ-связь. $[Re_2Cl_8]^{2-}$ можно восстановить полярографически до неустойчивых $[Re_2Cl_8]^{3-}$ и $[Re_2Cl_8]^{4-}$; он также вступает в разнообразные реакции замещения (рис. 24.6,*б, в, г*).

Один атом Cl у каждого атома Re может замещаться фосфином, в то время как молекулы $MeSCH_2CH_2SMe$ (dth) могут занимать 4 координационные позиции у одного атома Re с образованием $[Re_2(dth)_2Cl_5]$. В этом случае средняя степень окисления рения уменьшается до +2,5. Снижение кратности связи с 4 до 3,5, обусловленное добавлением электрона на δ*-орбиталь, вызывает некоторое удлинение связи Re–Re; установлена заторможенная конфигурация. Карбоксилаты способны как мостики связывать атомы металла, образуя комплексы типа $[Re_2(O_2CR)_4Cl_2]$, аналогичные димерным карбоксилатам металлов предыдущей группы.

Напротив, из октахлорид-ионов технеция легче всего получить парамагнитный $[Tc_2Cl_8]^{3-}$. Формальная степень окисления технеция равна +2,5, расстояние Tc–Tc составляет 0,2105 нм, ион имеет заслоненную конфигурацию. Из продуктов восстановления $[TcCl_6]^{2-}$ действием Zn в водной HCl можно выделить светло-зеленый $[NBu^n_4]_2^+[Tc_2^{III}Cl_8]^{2-}$. Соединение полностью изоморфно $[NBu^n_4]_2[Re_2Cl_8]$ с расстоянием Tc–Tc, равным 0,2147 нм. При этом происходит удаление электрона с δ*-орбитали и, как следствие, увеличение предполагаемой кратности связи с 3,5 до 4. Причина увеличения длины связи не совсем ясна, но считают, что она обусловлена ***уменьшением*** прочности σ- и π-связывания, вызванным сжатием орбиталей по мере увеличения заряда ядра металла и, следовательно, порядка связи [21].

Степень окисления II (d^5)

Химия технеция(II) и рения(II) ограничена в основном арсиновыми и фосфиновыми комплексами. Наиболее известны из них $[M(diars)_2Cl_2]$, получаемые восстановлением комплексов Tc^{III} и Re^{III} гипофосфитом и Sn^{II} соответственно. Предполагают, что низкая степень окисления металла в них стабилизируется передачей π-электронов на лиган-

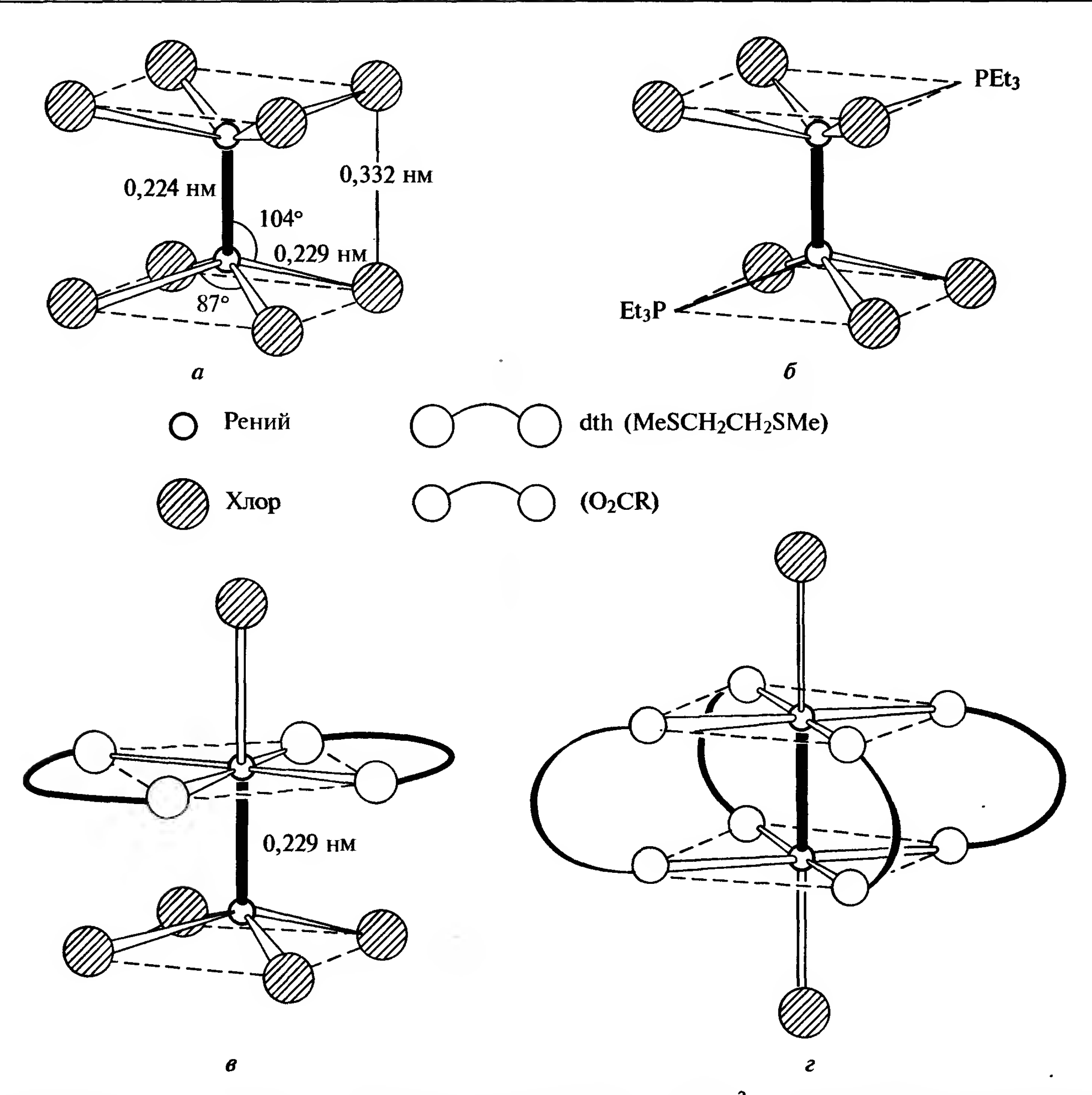


Рис. 24.6. Некоторые комплексы рения с кратными связями Re–Re: $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (*а*); $[Re_2(PEt_3)_2Cl_6]$ (*б*); $[Re_2(dth)_2Cl_5]$ (*в*); $[Re_2(O_2CR)_4Cl_2]$ (*г*)

ды. На самом деле эта степень окисления более типична для марганца; его соединения тщательно изучены, они очень устойчивы в водных растворах и демонстрируют разнообразную и обширную химию катионов.

Соли марганца(II) образуются со всеми обычными анионами, большинство из них являются растворимыми в воде гидратами. Из них сульфат имеет наибольшее значение в промышленности и наиболее широко производится. Он образует несколько кристаллогидратов, наиболее распространен $MnSO_4 \cdot 5H_2O$. Сульфат марганца получают либо обработкой пиролюзита серной кислотой с восстановителем, либо в качестве побочного продукта при получении гидрохинона (MnO_2 применяется для превращения анилина в хинон):

$$PhNH_2 + 2MnO_2 + 2^1/_2\ H_2SO_4 \longrightarrow OC_6H_4O + 2MnSO_4 + {}^1/_2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

Он является исходным сырьем при получении практически всех реактивов марганца и в качестве удобрения используется в тех регионах, где в почве наблюдается дефицит Mn, поскольку Mn относится к микроэлементам, необходимым для роста растений. Безводная соль обладает поразительной термической устойчивостью: с ней не происходит изменений даже при температуре красного каления, в то время как все сульфаты Fe^{II}, Co^{II} и Ni^{II} в этих условиях разлагаются.

Водные растворы солей с некоординирующими анионами содержат бледно-розовый ион

$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ — один из высокоспиновых октаэдрических комплексов ($t_{2g}^3e_g^2$), которые обычно получают с хелатными лигандами типа en, edta и оксалата. Как и ожидалось, большинство из них обладают магнитным моментом, близким к спиновому значению 5,92 μ_B, и очень бледным цветом. Причина в том, что все электронные *d–d*-переходы из высокоспиновой конфигурации d^5 должны включать спаривание некоторых электронов и потому запрещены по спину. Этот факт учитывается при интерпретации [22] достаточно сложного спектра поглощения $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$.

Устойчивость Mn^{II} как к окислению, так и восстановлению обычно объясняют влиянием симметричной конфигурации d^5. Не вызывает сомнений, что монотонное увеличение устойчивости к окислению ионов M^{II} по мере увеличения атомного номера в первом ряду переходных элементов прерывается на Mn^{II}, который более устойчив, чем Cr^{II} слева и Fe^{II} справа. Однако высокоспиновая конфигурация иона Mn^{II} не дает выигрыша в энергии (ЭСКП) (с. 456), и константы устойчивости его высокоспиновых комплексов последовательно ниже, чем у соседних ионов M^{II}, к тому же они лабильны. Кроме того, нулевая энергия ЭСКП не обеспечивает преимуществ какой-либо определенной стереохимии, в результате для Mn^{II} наблюдается большее разнообразие геометрии, чем обычно для ионов M^{II}.

Зелено-желтые соли тетраэдрических ионов $[MX_4]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) можно получить из растворов в этаноле, и они достаточно хорошо изучены. Известен также ряд аддуктов $[MnL_2X_2]$ (X = Cl, Br, I), где L — N-, P- или As-донорный лиганд; среди них обнаружены как тетраэдрические, так и октаэдрические структуры. Интерес вызывает также плоско-квадратный $[Mn^{II}$(фталоцианин)] в связи с возможным участием порфиринов марганца в процессе фотосинтеза. В результате реакции водного раствора edta с $MnCO_3$ образуется ряд комплексов, среди которых 7-координационный $[Mn(H_2O)(edta)]^{2-}$, имеющий структуру одношапочной тригональной призмы. Наибольшее КЧ 8 обнаружено в анионе $[Mn(\eta^2\text{-}NO_3)_4]^{2-}$, который, подобно другим таким ионам, приблизительно додекаэдрический (с. 258).

Активно развивается также химия фосфинов $[Mn(PR_3)X_2]$. Это чувствительные к присутствию влаги, а часто и к воздуху полимерные твердые вещества, которые можно получить не только взаимодействием фосфина с MnX_2 (X = Cl, Br, I), но и реакцией фосфорана R_3PX_2 с порошком металла [23]. Для $[Mn(PPhMe_2)I_2]$ описаны два изомера. Оба состоят из цепей $[Mn(\mu\text{-}I)_2]$, однако если в полученном из MnX_2 комплексе две молекулы фосфина координируются к одному атому металла (через один) (4,6,4,6-координация), то в комплексе, полученным из металлического Mn, одна молекула фосфина связана с каждым атомом металла (одинаковая 5,5,5,5-координация) [23]. Установлено, что $[Mn(PR_3)X_2]$ обратимо реагирует с рядом маленьких молекул, таких как CO, NO, C_2H_4 и SO_2 (см., например, [24]). Дикислород O_2 иногда тоже реагирует обратимо, но при контролируемом добавлении к бледно-розовому $[Mn(PMe_3)I_2]$, полученному из PMe_3I_2 и порошка Mn в безводном диэтиловом эфире в виде полимера с координацией 4,6,4,6, последовательно образуются [25] темно-красный димер $[Mn^{III}(PMe_3)I_2(\mu\text{-}I)Mn^{II}(PMe_3)_2I_2]$, содержащий приблизительно тетраэдрический Mn^{III} и тригонально-бипирамидальный Mn^{II} и, наконец, темно-зеленый тригонально-бипирамидальный $[Mn^{III}(PMe_3)_2I_3]$.

Для спаривания спинов в марганце(II) требуется значительная энергия. Спаривание возможно только с участием таких лигандов, как CN^- и CNR, занимающих высокое положение в спектрохимическом ряду. Низкоспиновые комплексы $[Mn(CN)_6]^{4-}$ и $[Mn(CNR)_6]^{2+}$, предположительно, включают заметное π-связывание, и этот ковалентный вклад обусловливает легкость их окисления: подобно тому, как гидроксид Mn^{II} окисляется на воздухе до Mn^{III}, так же при избытке CN^- сине-фиолетовые растворы $[Mn(CN)_6]^{4-}$ окисляются воздухом до темно-красного $[Mn(CN)_6]^{3-}$.

Более низкие степени окисления

Цианидные комплексы металлов этой группы в высоких степенях окисления уже рассматривались. Способность цианид-иона образовывать комплексы с металлами в разных степенях окисления, обусловленная, с одной стороны, его отрицательным зарядом, а, с другой, его способностью выступать в роли π-акцептора, иллюстрируется также образованием (необходимо восстановление амальгамой калия) комплексов M^I $K_5[M(CN)_6]$ (M = Mn, Tc, Re). Однако утверждения о получении цианокомплексов металлов в нулевой степени окисления менее надежны.

Восстановление $[MnO_4]^-$ в галогеноводородной кислоте водородом под давлением — альтернативный способ получения $[Re_2X_8]^{2-}$. В случае Tc происходит более глубокое восстановление с образованием $[Tc_2X_8]^{3-}$ наряду с кластерами более высокой нуклеарности, степень окисления металла в

которых ниже +2 [26]. Примеры хлоридных тригонально-призматических структур $[Tc_6Cl_{14}]^{3-}$ и $[Tc_6Cl_{12}]^{2-}$ приведены на рис. 24.7,*а*. Бромидные производные [27] дополнительно включают шестиядерные октаэдрические частицы и восьмиядерную призму $[Tc_8Br_{12}]^{n+}$ ($n=0$, 1) (рис. 24.7,*б*). Другие примеры комплексов, в которых Mn, Tc и Re находятся в более низких степенях окисления, рассмотрены в разд. 24.3.6, посвященном металлоорганическим соединениям.

24.3.5. Биохимия марганца [16, 18]

Марганец в микроколичествах обнаружен во многих растениях и бактериях, а в теле здорового взрослого человека содержится ~10–20 мг Mn.

Во многих белках, содержащих марганец, металл имеет степень окисления +2 и часто может замещаться магнием (II) без нарушения функциональности. В других случаях, когда необходима окислительно-восстановительная активность, известны некоторые природные формы, содержащие либо марганец, либо железо. Самая важная биологическая роль марганца связана с его участием в окислении воды в процессе фотосинтеза зеленых растений (т. 1, с. 126), где решающее значение имеет его присутствие в фотосистеме II (ФСII). Здесь поглощенное излучение дает энергию, необходимую для окисления воды, причем выделяется дикислород, а электроны переходят в фотосистему I (ФСI), где восстанавливается НАДФ. Окисление происходит в четыре однофотонные одноэлектронные стадии. По-видимому, именно окислительно-восстановительные свойства группы атомов Mn обеспечивают стабильность этапов постадийного окисления. Возможно, что Mn выполняет еще две функции:

а) действует как матрица, удерживая две молекулы воды на расстоянии, достаточно близком друг к другу для образования связи O–O.
б) повышает кислотность связанной воды, облегчая тем самым потерю H^+.

Несомненно, весьма важно то, что константа равновесия для реакции

$$H_2O{-}Mn^{III} + H_2O \rightleftharpoons HO{-}Mn^{III} + H_3O^+$$

выше для Mn^{III}, чем для любого другого трехвалентного металла первого переходного ряда.

Несмотря на отсутствие точных кристаллографических данных, кажется очевидным, что «центр окисления воды» или «комплекс выделения кислорода» в ФСII содержит четыре атома Mn. Полагают, что их расположение соответствует одному из кластеров, приведенных на рис. 24.5. Эти белки изучали с помощью ЭПР, спектроскопии в УФ и видимой областях, магнитных измерений и анализа дальней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS). Определены два расстояния Mn–Mn (0,270 и 0,330 нм); донорными атомами служат O, N и, возможно, Cl, ядро кластера имеет весьма низкую симметрию. Вероятная последовательность изменения степени окисления для четырех атомов Mn, согласующаяся с имеющимися данными, но отнюдь не строго определяемая ими, может быть такая:

$$(II)(III)_3 \longrightarrow (III)_4 \longrightarrow (III)_3(IV) \longrightarrow (III)_2(IV)_2 \longrightarrow (III)(IV)_3$$

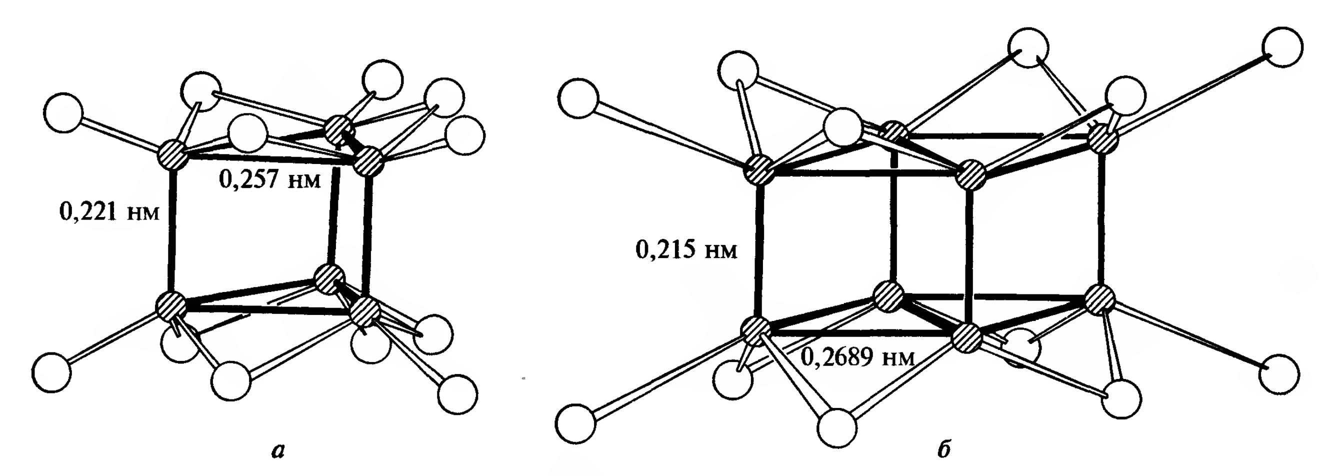


Рис. 24.7. *а* — Тригонально-призматический $[Tc_6Cl_{12}]^{2-}$. *б* — $[Tc_8Br_{12}]^{n+}$. Длины связи приведены для $n=1$, т.е. для $[Tc_8Br_{12}]Br\cdot 2H_2O$. Очень короткие связи между треугольными гранями в (*а*) и ромбическими гранями в (*б*) соответствуют тройным связям Tc≡Tc

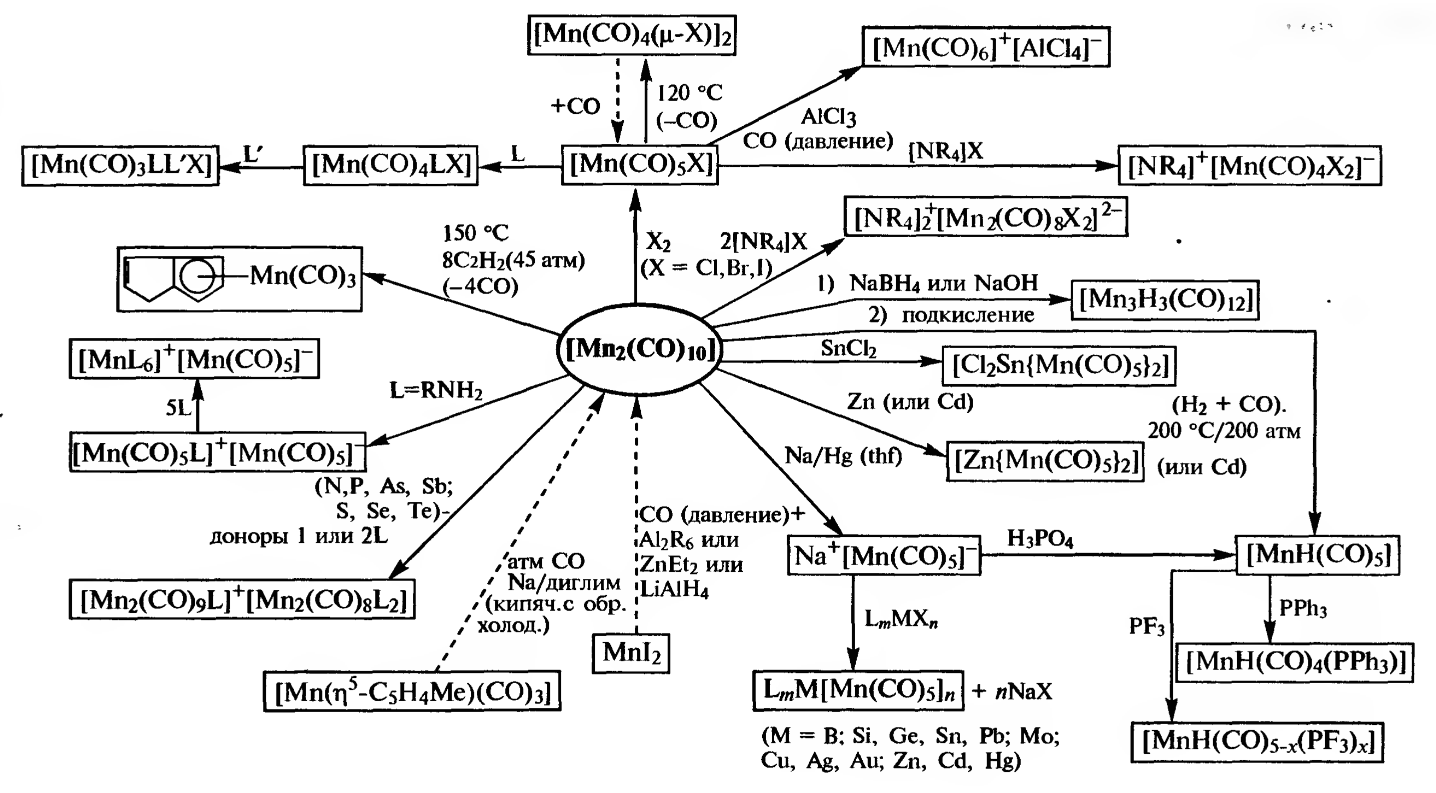


Схема А. Некоторые реакции $[Mn_2(CO)_{10}]$ и его производных [31]

$[Tc(CO)_5I]$
CO
100 °C
50 атм
$[HTc(CO)_5]$ + $[Tc(CO)_4]_n$
$[Tc(CO)_3L_2Cl]$
$[Tc(CO)_4I]_2$
амины,
фосфины,
арсины
} L
H_3PO_4
I_2
в запаянной трубке
Na/Hg в ТГФ
$[Tc_2(CO)_{10}]$
Cl_2 в CCl_4
25 °C
$Na^+[Tc(CO)]_5^-$
$[Tc(CO)_5Cl]$ + $[Tc(CO)_4Cl]_2$
$Fe(CO)_5$
Et_4NBr
в ТГФ
УФ
CO
220 °C
300 атм
CO
100 °C
70 атм
$[TcFe_2(CO)_{12}]^-$
TcO_2
$[Tc(CO)_5Cl]$
$AlCl_3$
CO
300 атм
нагревание
NaC_5H_5
нагревание
$[Tc(CO)_6]^+[AlCl_4]^-$
$[Tc(CO)_4Cl]_2$
$[Tc(CO)_3(C_5H_5)]$
NH_4TcO_4

Схема В. Некоторые реакции $[Tc_2(CO)_{10}]$ и его производных [32]

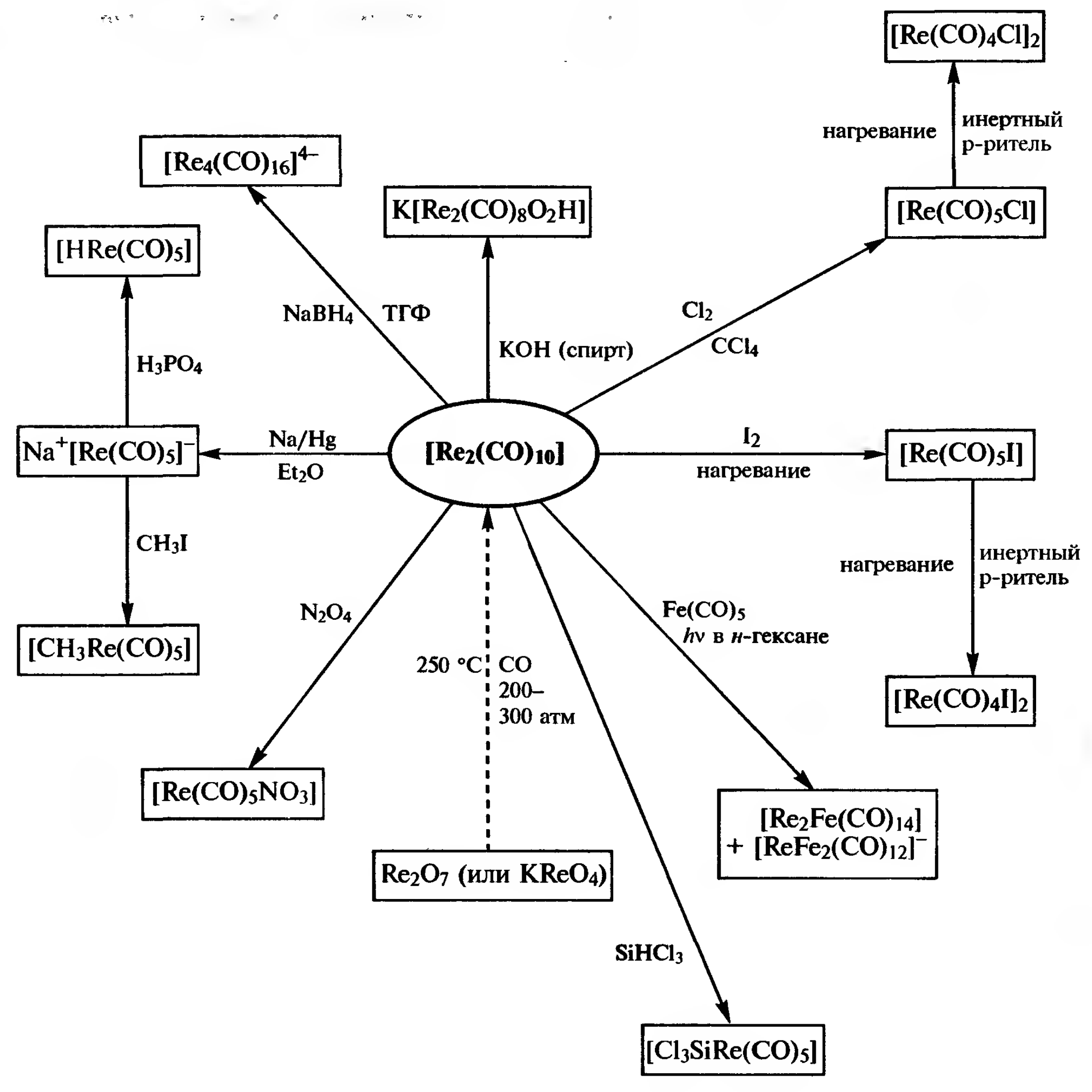


Схема С. Некоторые реакции карбонила рения [32]

Было предпринято множество попыток воссоздать эти характеристики в модельных системах, были получены молекулы с уже описанными структурами ядер. Несмотря на то что ни одна из них не проявила окислительно-восстановительной активности под действием света, было показано, что расстояние в 0,270 нм согласуется с мостиками $(\mu\text{-O})_2$, а 0,330 нм — с μ-оксо- или μ-оксо-μ-карбоксилатными мостиками. С учетом этих данных были сделаны некоторые предположения о механизме процесса.

24.3.6. Металлоорганические соединения

Карбонилы, циклопентадиенилы и их производные занимают центральное положение в химии металлов этой группы (как и предыдущих), хотя природа связи и даже стехиометрия иногда ставят перед исследователями серьезные проблемы. Значительный интерес вызывают соединения с σ-связями М–С, где рений демонстрирует не меньшее разнообразие, чем любой переходный металл. Примечательно, что, в то время как металлоорганические соединения марганца в основном ограничены степенями окисления 0, I, II, у рения степень окисления достигает VII [28, 29].

Каждый из элементов этой группы образует только один хорошо изученный бинарный карбонил. Для марганца его лучше всего получать восстановлением MnI_2 (например, действием $LiAlH_4$) в присутствии CO под давлением. Карбонилы технеция и рения получают нагреванием их гептаоксидов с CO под давлением. Они представляют собой возгоняющиеся изоморфные кристаллические твердые вещества: золотисто-желтый $[Mn_2(CO)_{10}]$

(т. пл. 154 °C) и бесцветные $[Tc_2(CO)_{10}]$ (т. пл. 160 °C) и $[Re_2(CO)_{10}]$ (т. пл. 177 °C). Их устойчивость на воздухе демонстрирует закономерное изменение: карбонил марганца достаточно стабилен при температуре ниже 110 °C, карбонил технеция медленно разлагается, а карбонил рения может самопроизвольно воспламеняться. Эмпирическая формула $Mn(CO)_5$ соответствует парамагнитной молекуле с 17 валентными электронами, но наблюдаемый диамагнетизм (в случае Mn и Re) указывает на образование по меньшей мере димера. Действительно, методом рентгеноструктурного анализа установлена структура, приведенная на рис. 24.8,*а*, в которой две группы $M(CO)_5$ находятся в заторможенной (шахматной) ориентации и удерживаются вместе связью M–M без помощи мостиковых лигандов (ср. с S_2F_{10}, с. 39).

Очень многие производные карбонилов марганца [30], технеция и рения были получены с того времени, когда впервые были синтезированы исходные карбонилы (соответственно 1949, 1961, 1941 гг. [3]). Среди них наиболее важны карбонилат-анионы, катионы карбонилов и гидриды карбонилов. Типичные реакции представлены на схемах A, B, C и D.

Восстановление $M_2(CO)_{10}$ амальгамой натрия дает $Na^+[M(CO)_5]^-$; дальнейшее восстановление [33] приводит к «сверхвосстановленным» частицам $[M(CO)_4]^{3-}$, в которых металлы проявляют формальную степень окисления –3, самую низкую из известных. В то же время при действии $AlCl_3$ и CO под давлением на $[M(CO)_5Cl]$ получаются $[M(CO)_6]^+AlCl_4^-$, из которых можно приготовить другие соли катионов.

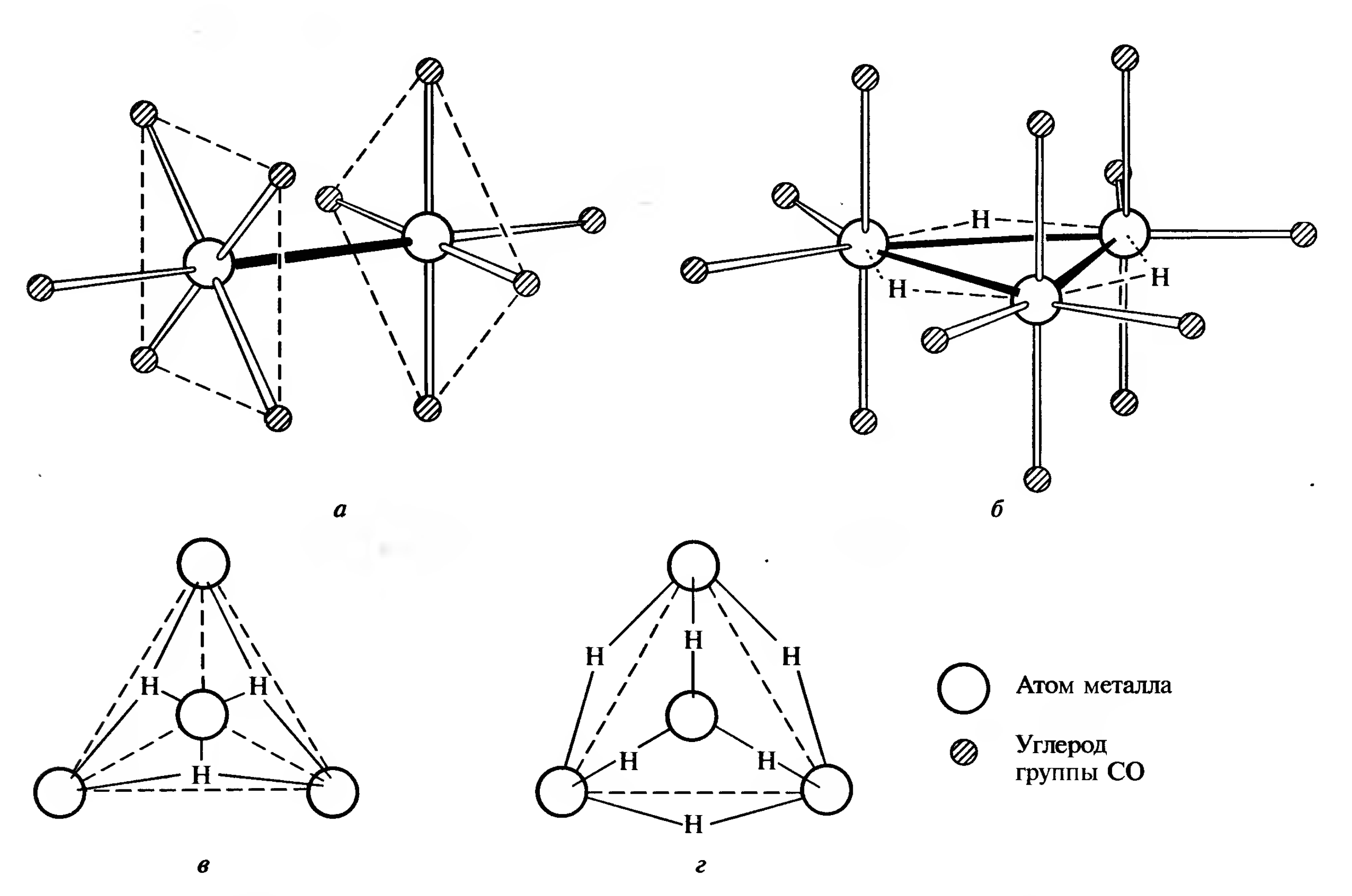


Рис. 24.8. Некоторые карбонилы и гидриды карбонилов металлов 7-й группы. *а* — $[M_2(CO)_{10}]$, M = Mn, Tc, Re (Mn–Mn 0,293 нм, Tc–Tc 0,304 нм, Re–Re 0,302 нм). *б* — $[H_3Mn_3(CO)_{12}]$ (Mn–Mn 0,311 нм.) *в* — $[H_4Re_4(CO)_{12}]$ (Re–Re 0,2896–0,2945 нм. (В этой структуре 4 атома Re расположены в вершинах тетраэдра, на гранях которого расположены 4 мостиковых атома H; показан вид сверху, со стороны одного из атомов Re, который заслоняет четвертый атом H. Для наглядности не показаны группы CO, по 3 такие группы присоединены к каждому атому Re таким образом, что они «заслоняют» ребра тетраэдра.) *г* — $[H_6Re_4(CO)_{12}]^{2-}$ (Re–Re 0,3142–0,3172 нм. (Как и в (*в*) 4 атома Re расположены в вершинах тетраэдра, группы CO опущены. По три группы CO присоединены к каждому атому Re, но здесь они в шахматной ориентации по отношению к ребрам тетраэдра, в то время как 6 атомов H, вероятно, связывают мостиками эти ребра.)

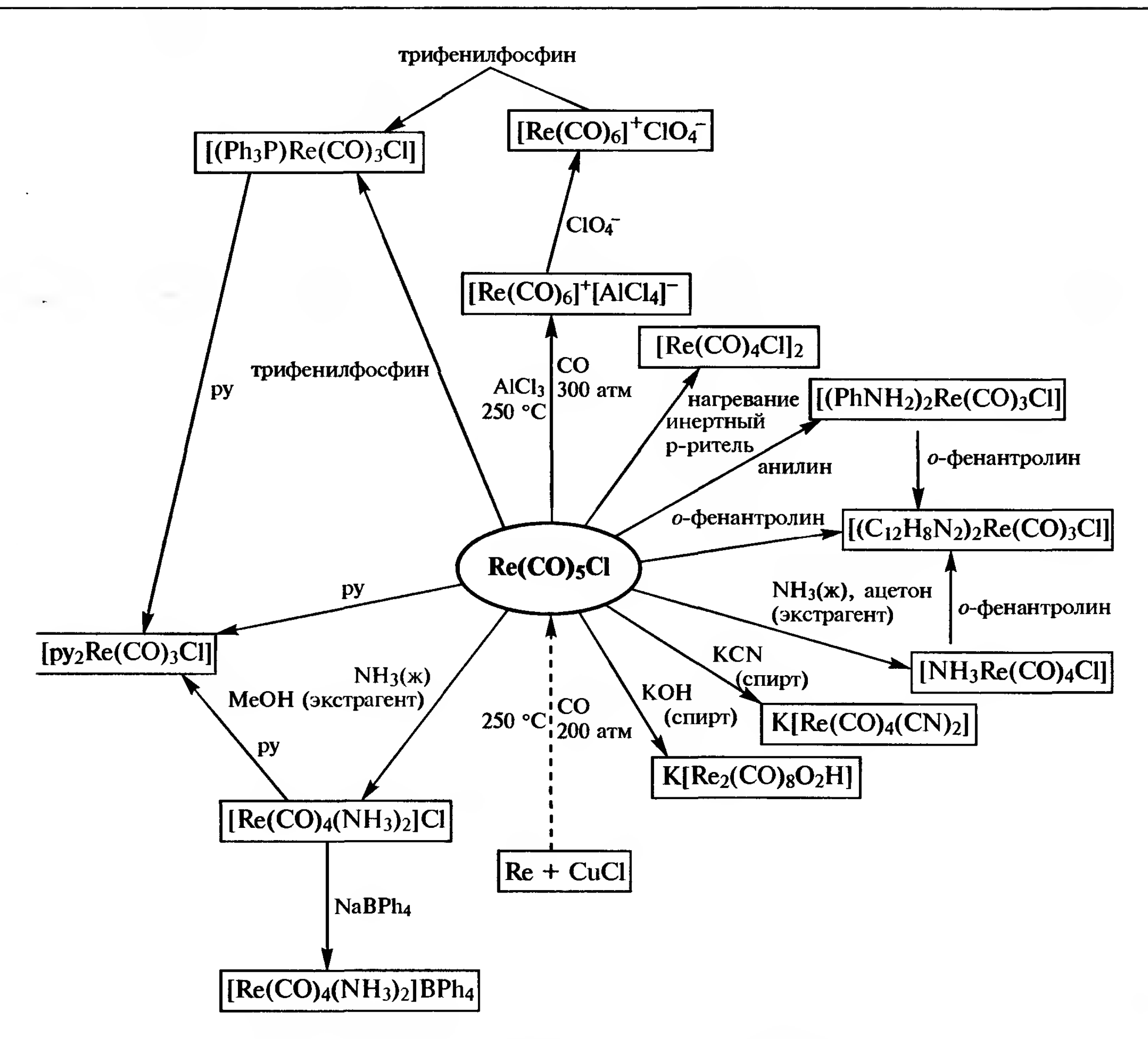


Схема D. Некоторые реакции хлорида карбонила рения

Подкисление $[M(CO)_5]^-$ приводит к образованию октаэдрического мономера $[MH(CO)_5]$. Восстановлением $[M_2(CO)_{10}]$ был получен ряд полимерных карбонилов, в том числе интересные комплексы с водородными мостиками, такие как $[H_3Mn_3(CO)_{12}]$ (первый кластер переходного металла, для которого были определены позиции атомов водорода), $[H_4Re_4(CO)_{12}]$ и $[H_6Re_4(CO)_{12}]^{2-}$ (рис. 24.8). Способность к образованию многоядерных карбонильных кластеров у марганца проявляется намного слабее, чем у рения. Самый большой из полученных до сих пор кластеров Mn — гептаядерный $[Mn_7(\mu_3\text{-}OH)_8(CO)_8]$ [34], но это исключение, и известно очень мало других кластеров с числом атомов металла в ядре больше 4 [30].

Напротив, прочные связи M–M, характерные для Re, способствуют образованию разнообразных кластеров [35], в том числе кластеров с углеродными атомами в центре $[H_2Re_6C(CO)_{18}]^{2-}$, $[Re_7C(CO)_{21}]^{3-}$ и $[Re_8C(CO)_{24}]^{2-}$ (рис. 24.9), которые получают пиролитическим восстановлением $Re_2(CO)_{10}$, варьируя соотношение Na в тетрагидрофуране. Полагают, что атомы водорода в первом из этих кластеров (хотя их расположение точно не определено) образуют «шапки» над гранями (т.е. μ_3). С другой стороны, $[Re_7HC(CO)_{21}]^{2-}$, получаемый при обработке соли $[Re_7C(CO)_{21}]^{3-}$ в ацетоне или ТГФ сильной кислотой, такой как HBF_4 или H_2SO_4, существует в двух изомерных формах; и расчеты потенциальной энергии заставляют предположить, что обе содержат атом μ-H и различаются положением ребра кластера, на котором он образует мостик [36] (рис. 24.9,*г*, *д*).

При обработке раствора $MnCl_2$ в ТГФ с помощью C_5H_5Na, образуются кристаллы манганоцена янтарного цвета $[Mn(C_5H_5)_2]$ (т. пл. 172 °C). Он очень чувствителен по отношению к воздуху и воде и представляет собой крайне необычное соединение. При комнатной температуре он полимерный: фрагменты $Mn(\eta^5\text{-}C_5H_5)$ зигзагообразно соединены мостиковыми группами C_5H_5. При температуре 159 °C он становится розовым и принимает

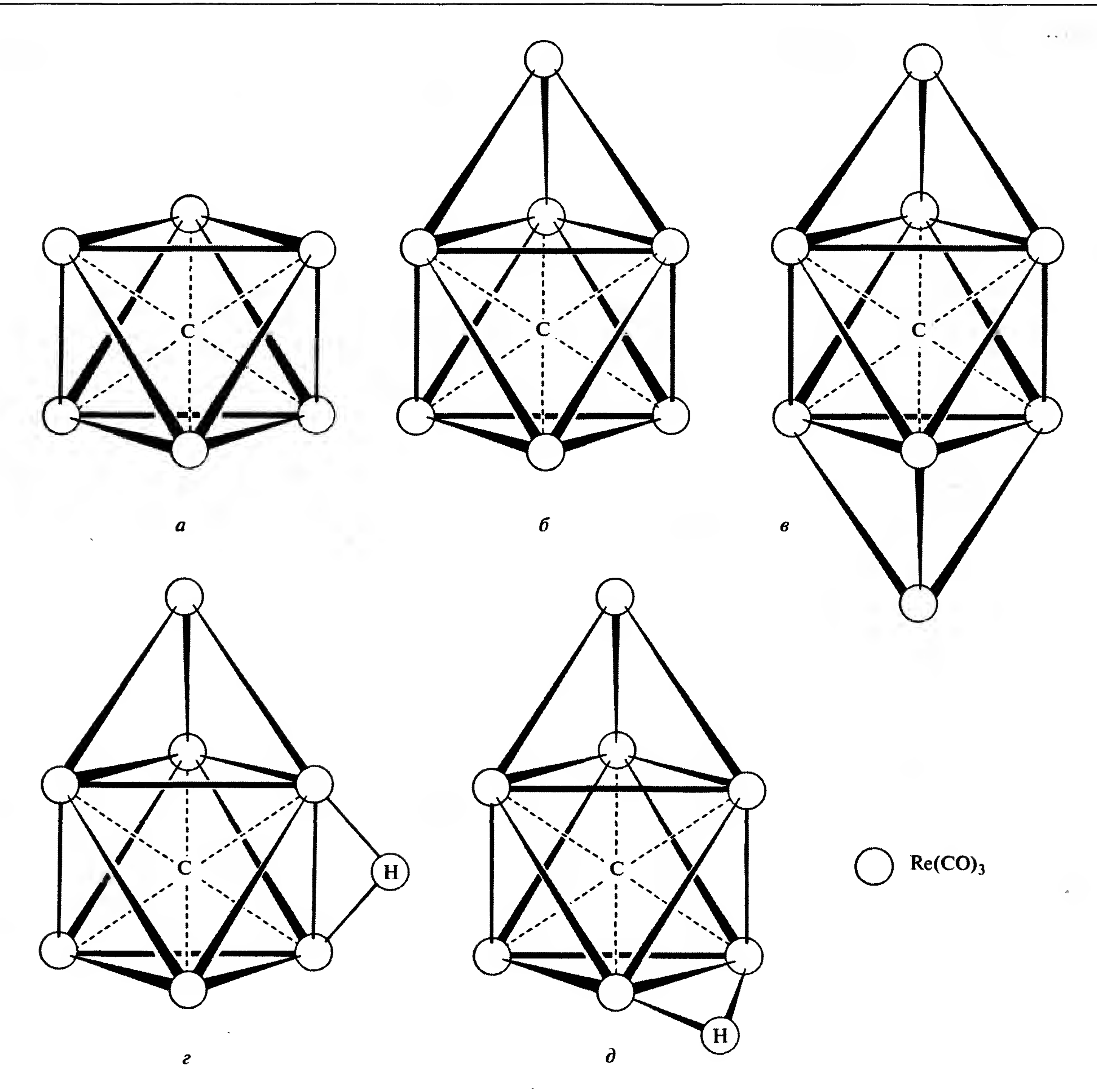


Рис. 24.9. Кластерные карбонилы рения, содержащие инкапсулированный атом углерода: *а* — октаэдрический $[H_2Re_6C(CO)_{18}]^{2-}$; *б* — одношапочный октаэдр $[Re_7C(CO)_{21}]^{3-}$; *в* — *транс*-двухшапочный октаэдр $[Re_8C(CO)_{24}]^{2-}$; *г, д* — изомеры $[Re_7HC(CO)_{21}]^{2-}$, различающиеся положением атома μ-H

структуру «сэндвича», ожидаемую для $[M(C_5H_5)_2]$; эта структура сохраняется в газовой фазе и в углеводородых растворах. С использованием замещенных циклопентадиенилов были получены аналогичные «сэндвичевые» соединения [37]; их магнитные свойства указывают на то, что высокоспиновые (5 неспаренных электронов) и низкоспиновые (1 неспаренный электрон) конфигурации довольно близки по энергии и во многих случаях возможно установление равновесия между ними (рис. 24.10). Спиновая конфигурация зависит от природы и числа заместителей в кольце C_5, а также от растворителя и температуры. Электронодонорные заместители, такие как метил, усиливают ковалентный характер связи Mn–C и способствуют образованию низкоспиновой конфигурации.

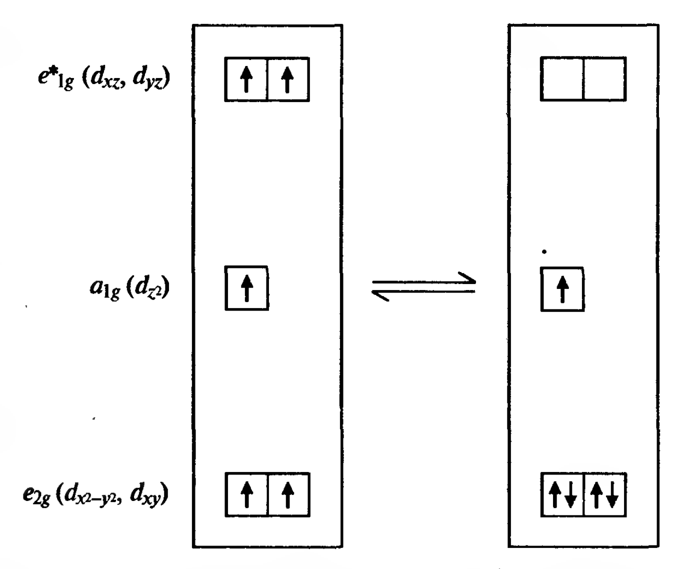


Рис. 24.10. Спиновое равновесие в $[Mn(\eta^5\text{-}C_5H_4Me)_2]$: показанные орбитали в основном относятся к атомам металла (они же расположены в центре диаграммы МО для металлоценов, см. рис. Б, с. 279)

Так, $[Mn(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]$ — исключительно низкоспиновый, в $[Mn(\eta^5\text{-}C_5H_4Me)_2]$ и в других соединениях с моноалкилзамещенными циклами наблюдается равновесие между разными спиновыми конфигурациями, а сам манганоцен имеет магнитный момент 5,86 μ_B в углеводородных растворителях при комнатной температуре и преимущественно (хотя и не полностью) высокоспиновый.

За исключением образования $[Re(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ в матрице из N_2 при 20 K, технециевый и рениевый аналоги манганоцена не получены. Вместо этого при обработке $TcCl_4$ или $ReCl_5$ с помощью NaC_5H_5 в ТГФ получались желтые диамагнитные кристаллические гидриды $[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2H]$ (рис. 24.11,*а*). Протоны циклопентадиенильных колец дают только один сигнал ЯМР, возможно, вследствие быстрого вращения колец относительно оси металл–кольцо, которое делает протоны неразличимыми. Однако, как и в случае с Mn, введение метильных групп в кольцо оказывает стабилизирующий эффект, и при фотолизе раствора $[Re(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2H]$ в пентане легко образуется пурпурный $[Re(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]$. Комплекс низкоспиновый при низких температурах, но при комнатной температуре обнаружен незначительный вклад высокоспиновой конфигурации [38].

Пентаметилциклопентадиенильные производные удобны для получения металлоорганических соединений рения с высокой валентностью [29]. Окисление $[Re^I(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_3]$ с помощью H_2O_2 в двухфазной водно-бензольной системе приводит к образованию с высоким выходом лимонно-желтого $[Re(\eta^5\text{-}C_5Me_5)O_3]$ (рис. 24.11,*б*). В его устойчивости на воздухе до 140 °C проявляется замечательное стабилизирующее действие атомов кислорода на Re в высокой степени окисления. Та же самая процедура [39] для соединения с Tc увеличивает его степень окисления только до 3,5, при этом образуется желтый $[Tc_2(C_5Me_5)O_3]_n$ (рис. 24.11,*в*), в котором линейные цепи атомов Tc связаны чередующимися мостиками (μ-C_5Me_5) и $(\mu\text{-}O)_3$ с соответствующими расстояниями Tc–Tc 0,4077(4) и необычайно коротким 0,1867(4) нм.

Марганец(II) образует алкилы с выраженной склонностью к полимеризации. Так, ярко-оранжевый $Mn(CH_2SiMe_3)_2$ — полимер, в котором каждый атом Mn приобретает тетраэдрическую координацию благодаря двойному мостику из групп CH_2SiMe_3 между соседними атомами металла (каждый мостик Mn–C–Mn лучше всего рассматривать как трехцентровую двухэлектронную связь). В красно-коричневом $Mn(CH_2CMe_3)_2$ присутствуют подобные мостики, но по непонятной причине соединение является лишь тетрамером, причем концевой лиганд присоединен к каждому из двух крайних атомов Mn, которые, таким образом, становятся трехкоординационными.

Простейшее соединение с σ-связью Re–C — зеленый парамагнитный кристаллический, термически устойчивый $ReMe_6$, второе синтезированное (1976 г.) гексаметильное производное переходного металла (после WMe_6). Он реагирует с LiMe с образованием нестабильного пирофорного $Li_2[ReMe_8]$,

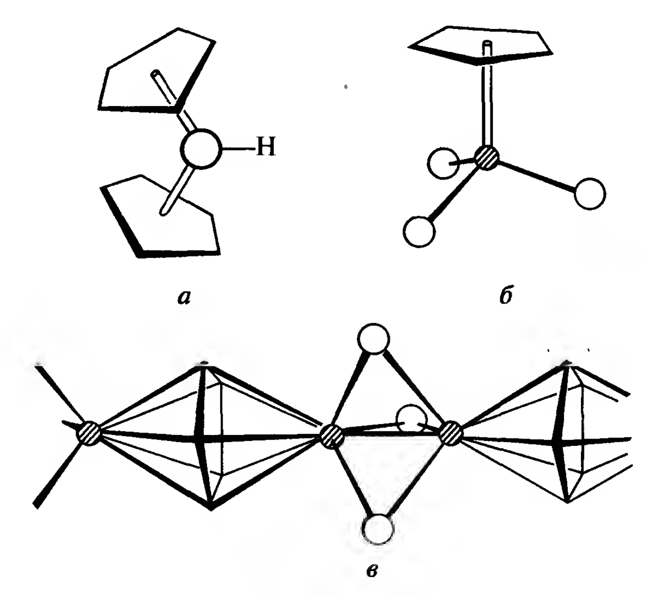


Рис. 24.11. *а* — $[Mn(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2H]$ (M = Tc, Re); *б* — $[Re(\eta^5\text{-}C_5Me_4Et)O_3]$. (Предполагают, что структура $[Re(\eta^5\text{-}C_5Me_5)O_3]$ идентична, но она не была определена из-за отсутствия подходящих монокристаллов [29]); *в* — фрагмент линейной цепи $[Tc_2(C_5Me_5)O_3]_n$

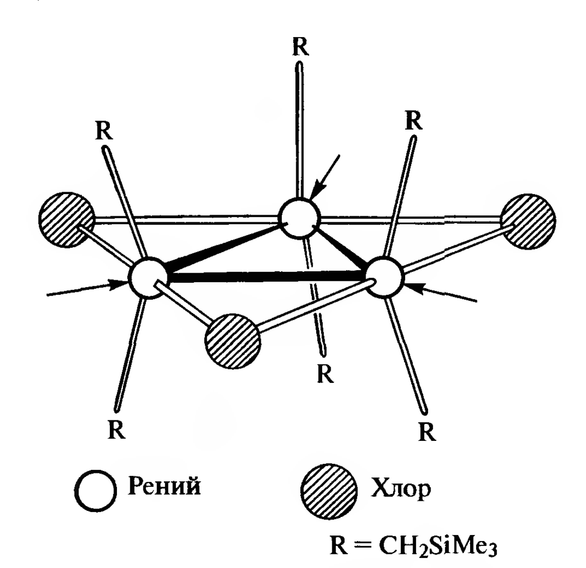


Рис. 24.12. Кластеры рения $[Re_3Cl_3R_6]$. Стрелками указаны незанятые позиции, куда могут присоединяться дополнительные лиганды

имеющего структуру квадратной антипризмы, а введение кислорода в координационную сферу значительно повышает его устойчивость. Например, $Re^{VI}OMe_4$ термически устойчив до 200 °C, а $Re^{VII}O_3Me$ стабилен на воздухе. Реакция $[Re(thf)_2Cl_4]$ с $(2\text{-}MeC_6H_4)MgBr$ в ТГФ приводит к образованию темно-красного тетраарила $[Re(2\text{-}MeC_6H_4)_4]$ [40]. Это соединение очень чувствительно к воздуху, а при действии на него PMe_2R (R = Me, Ph) превращается в термически устойчивое и достаточно инертное производное бензола $[Re(\eta^2\text{-}C_6H_3Me)\cdot(PMe_2R)_2(2\text{-}MeC_6H_4)_2]$ [41].

Целый ряд алкильных кластеров $Re_3Cl_3R_6$ был получен реакцией Re_3Cl_9 с большим избытком RMgCl в тетрагидрофуране. Среди них лучше всего известен синий диамагнитный комплекс триметилсилилметила (рис. 24.12). Получен также изомер красного цвета, в котором мостиковые атомы Cl меняются позициями с тремя концевыми алкильными группами; можно также заместить мостики Cl на CH_3 с образованием комплекса $[Re_3(\mu\text{-}CH_3)_3(CH_2SiMe_3)_6]$. Можно получить аддукты $[Re_3Cl_3(CH_2SiMe_3)_6L_3]$ (L = CO, H_2O); напротив, фосфины склонны разрушать кольцо Re_3 вместо образования аддукта.

Литература

1 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., Vol. 15, pp. 963–991, Interscience, New York, 1995.
2 S. Jurisson, D. Berning, W. Jia, D. Ma, *Chem. Revs.*, **93**, 1137–1156 (1993); K. Schwochall, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **33**, 2258–2267 (1994).
3 R.D.W. Kemmitt, Chap. 37, pp. 771–876; R.D. Peacock, Chap. 38, pp. 877–903, Chap. 39, pp. 905–978, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973. (См. также 9 обзоров, посвященных химии Tc и Re в: *Topics in Current Chemistry,* **176**, 1996, 291 pp.)
4 R. Dronskowski, B. Krebs, A. Simon, G. Miller, B. Hettich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **558**, 7–20 (1988).
5 G. Wltschek, I. Svoboda, H. Fuess, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1679–1681 (1993).
6 *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A16, pp. 123–143, VCH, Weinheim, 1990.
7 W. Bronger, M. Kanert, M. Lovenich, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 2015–2020 (1993).
8 M.C. Chakravorty, *Coord. Chem. Revs.*, **106**, 205–225 (1990).
9 M. Irmler, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **581**, 104–110 (1990); B. Jung, G. Meyer, E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **604**, 27–33 (1991).
10 B. Chiswell, E.D. McKenzie, L.F. Lindoy, Manganese, Chap. 41, pp. 1–122; K.A. Conner, R.A. Walton, Rhenium, Chap. 43, pp. 125–213 in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1987.
11 J. Baldas, *Adv. Inorg. Chem.*, **41**, 2–123 (1994); F. Tisato, F. Refosco, G. Bandoli, *Coord. Chem. Revs.*, **135/136**, 325–397 (1994) (эти работы посвящены Tc).
12 S.C. Abrahams, A.P. Ginsberg, T.F. Koetzle, P. Marsh, C.R. Sprinkle, *Inorg. Chem.*, **25**, 2500–2510 (1986).
13 C.K. Jórgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer-Verlag, Berlin, 1969, 291 pp.
14 G.A. Williams, J. Baldas, *Aust. J. Chem.*, **42**, 875–884 (1989); C.M. Archer, J.R. Dilworth, J.D. Kelly, M. McPartlin, *Polyhedron,* **8**, 1879–1881 (1989).
15 V.K. Yachandra, K. Sauer, M.P. Klein, *Chem. Revs.*, **96**, 2927–2950 (1996); R. Manchanda, G.W. Brudvig, R.H. Crabtree, *Coord. Chem. Revs.*, **144**, 1–38 (1995).
16 G.W. Brudvig, R.H. Crabtree, *Prog. Inorg. Chem.*, **37**, 99–142 (1989); J.B. Vincent, G. Christou, *Adv. Inorg. Chem.*, **33**, 197–258 (1989); K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 1153–1172 (1989).
17 V. McKee, *Adv. Inorg. Chem.*, **40**, 323–410 (1994).
18 P. D.W. Boyd, Q. Li, J.B. Vincent, K. Folting, H.-R. Chang, W.E. Streib, J.C. Huffman, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8537–8539 (1988).
19 C.M. Archer, J.R. Dilworth, P. Jobanputra, R.M. Thompson, M. McPartlin, P.C. Povey, G.W. Smith, J.D. Kelly, *Polyhedron*, **9**, 1497–1502 (1990).
20 F.A. Cotton, R.A. Walton, *Multiple Bonds between Atoms,* 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, 1993, 787 pp.
21 См. с. 123 в [20].
22 Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений.* В 2-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 2, 1987, с. 83–86.
23 S.M. Godfrey, D.G. Kelly, A.G. Mackie, P.P. MacRory, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, S.M. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1447–1449 (1991).
24 D.S. Barrat, G.A. Gott, C.A. McAuliffe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2065–2070 (1988).
25 C.A. McAuliffe, S.M. Godfrey, A.G. Mackie, R.G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 483–485 (1992).
26 См. с. 559–563 в [20].
27 V.I. Spitzin, S.V. Kryutchkov, M.S. Grigoriev, A.F. Kuzina, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **563**, 136–152 (1988).
28 C.P. Casey, *Science*, **259**, 1552–1558 (1993).

29 W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1297–1313 (1988).
30 C.E. Holloway, M. Melnik, *J. Organometallic Chem.*, **396**, 129–246 (1990).
31 R.D.W. Kemmit, p. 839–851 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973.
32 R.D. Peacock, *in Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973; p. 899, 953, 954 (для схем B, C, D соответственно).
33 J.E. Ellis, *Adv. Organometallic Chem.*, **31**, 1–52 (1990).
34 M.D. Clerk, M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1607–1608 (1991).
35 T.J. Henly, *Coord. Chem. Revs.*, **93**, 269–295 (1989).
36 T. Beringhelli, G. D'Alfonso, G. Ciani, A. Sironi, H. Molinari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1281–1287 (1988).
37 N. Hebendanz, F.H. Köhler, G. Müller, J. Reide, *J. Am. Chem. Soc.,* **108**, 3281–3289 (1986).
38 J.A. Bandy, F. G.N. Cloke, G. Cooper, J.P. Day, R.B. Girling, R.G. Graham, J.C. Green, R. Grinter, R.N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5039–5050 (1988).
39 B. Kanellakopulos, B. Nuber, K. Raptis, M.L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 1055 (1989).
40 P. Savage, G. Wilkinson, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 669–673 (1988).
41 J. Arnold, G. Wilkinson, B. Hussain, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 704–705 (1988).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	**26 Fe**	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	**44 Ru**	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	**76 Os**	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

25 Железо, рутений и осмий

25.1. Введение

Девять элементов: Fe, Ru, Os; Co, Rh, Ir; Ni, Pd и Pt образуют VIII группу в короткопериодной форме периодической таблицы Менделеева[1]. Здесь они рассмотрены, подобно другим переходным элементам, по «вертикальным» триадам, но из-за выраженного «горизонтального» сходства Fe, Co и Ni часто отделяют от других шести элементов (известных под общим названием «платиновых» металлов), и эти две подгруппы рассматривают отдельно.

В 8-й группе (Fe, Ru и Os), как и во всем блоке переходных элементов, по своему огромному значению доминирует железо. Этот элемент известен с доисторических времен, и никакой другой металл не играл более важной роли в материальном прогрессе человечества. Бусины железа, датируемые примерно 4000 лет до н.э., были, несомненно, метеоритного происхождения, а более поздние образцы, полученные восстановлением железной руды древесным углем, не были отлиты, поскольку соответствующие температуры были недостижимы без применения мехов. Вместо этого губчатому материалу, получаемому при низкотемпературном восстановлении, необходимо было придавать нужную форму продолжительной ковкой молотом. Предположительно можно сказать, что впервые железо было выплавлено хеттами в Малой Азии примерно в третьем тысячелетии до н. э., но значение этого процесса было настолько велико, что его секрет тщательно скрывали, и лишь после окончательного падения империи хеттов, которое произошло около 1200 г. до н.э., это знание стало доступным и начался «железный век» [1]. В более поздние времена использование кокса в качестве восстановителя оказало столь значительный эффект на развитие отрасли, что стало одним из главных факторов начала промышленной революции. Английское название железа (*iron*) происходит от англо-саксонского «*iren*» (ср. с немецким *Eisen*). Символ «Fe» и такие слова, как «феррат», происходят от латинского *ferrum* — железо.

С биологической точки зрения железо играет важную роль в переносе и хранении кислорода, а также в переносе электронов, и вполне обоснованно можно сказать, что за некоторыми исключениями из мира бактерий, без железа не было бы жизни. В последние 40 лет уже достаточно хорошо изученная химия металлоорганических соединений железа переживает бурное развитие; так, благодаря открытию и изучению свойств ферроцена был дан дополнительный импульс для развития нового научного направления [2].

Рутений и осмий, хотя и очень интересны и полезны, никоим образом не могут сравниться с железом и стали известны относительно поздно. Они были открыты независимо в осадках, остающихся после растворения необработанной платины в царской водке: рутений в 1844 г. в уральских рудах К. Клаусом [2а], назвавшим его в честь *Ruthenia* (латинское название России); осмий — в 1803 г. С. Теннантом, его название происходит от греческого слова οσμη — запах (из-за характерного резкого запаха летучего оксида OsO_4). (Предостережение: OsO_4 очень токсичен.)

[1] В отечественной литературе ее обычно называют VIIIб-группой (побочной). — *Прим. перев.*

25.2. Элементы и простые вещества

25.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Рутений и осмий обычно находят в металлическом состоянии вместе с другими платиновыми и «монетными» металлами. Основной источник платиновых металлов — сульфидные руды никеля и меди, найденные в Южной Африке, в Садбери (Канада) и в речном песке на Урале (Россия). Они относятся к редким элементам, особенно рутений, их содержание в горных породах земной коры оценивается в 10^{-8}% для Ru и $5 \cdot 10^{-7}$% для Os. Как и в 7-й группе, очень существенно различие по распространенности между первым и двумя более тяжелыми элементами.

Ядра железа особенно стабильны, поэтому железо сравнительно широко распространено в космосе (т. 1, с. 19). Предполагают, что оно является основным компонентом земного ядра (радиус которого ~3500 км или 2150 миль), а также сидеритных метеоритов. Примерно 0,5% лунной почвы, как теперь известно, составляет металлическое железо, и, поскольку в среднем толщина этой почвы составляет 10 м, на лунной поверхности находится ~10^{12} т железа. По содержанию в горных породах земной коры (6,2%) железо занимает четвертое место после кислорода, кремния и алюминия и второе — среди металлов. Железо также широко распространено в виде оксидов и карбонатов, важнейшие из них — гематит (Fe_2O_3), магнетит (Fe_3O_4), лимонит (~$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) и сидерит ($FeCO_3$). Железный пирит (FeS_2) также распространен, но в качестве сырья для производства железа не используется из-за сложности удаления серы. На распространение железа большое влияние оказало выветривание. Выщелачивание из залежей сульфидов и силикатов легко происходит в форме $FeSO_4$ и $Fe(HCO_3)_2$ соответственно. В растворе они легко окисляются и даже слабощелочные условия приводят к осаждению оксида железа(III). Благодаря доступности железных руд их разработка может осуществляться в гигантских масштабах там, где они только высшего качества.

25.2.2. Получение и применение металлов

При необходимости чистое железо получают в сравнительно небольшом масштабе восстановлением чистого оксида или гидроксида водородом или с помощью карбонильного процесса, в котором железо нагревается с монооксидом углерода под давлением, а получаемый таким образом $Fe(CO)_5$ разлагается при 250 °C с образованием порошкообразного металла. Однако железо наиболее широко применяется не в чистом виде, а виде самых разнообразных сталей, причем ежегодное мировое производство превышает 700 млн т.

Первая стадия превращения железной руды в сталь проводится в *доменых печах* (см. дополнение 25.1), в которых производится наибольшее количество металла, получаемого человеком. В ней железная руда восстанавливается коксом[1)], в то время как известь удаляет весь песок и глину в шлаки. Расплавленное железо отливают в нужные формы или используют в виде слитков («болванок») для дальнейшей переработки — отсюда и названия «литое железо» или «чугун в чушках». Эта форма железа содержит примеси: до 4% углерода наряду с разными количествами Si, Mn, P и S. Оно твердое, но поразительно хрупкое. Для устранения этого недостатка примеси неметаллов должны быть удалены. Этого можно достичь их окислением с гематитом в устаревшем в настоящее время процессе пудлингования, в результате чего образуется более чистое «сварочное железо», вязкое и ковкое, что делает его идеальным для механической обработки. Однако сегодня большая часть «литого железа» перерабатывают в сталь, содержащую от 0,5 до 1,5% углерода, но с очень малым содержанием S или P. Процесс окисления в этом случае обычно ведут с помощью чистого кислорода (разновидности кислородно-конвертерного процесса), хотя также применяются мартеновская и электродуговая печи; конвертер Бессемера (см. дополнение 25.1) имел большое историческое значение. Получаемая малоуглеродистая сталь дешевле, чем сварочное железо, она прочнее и легче поддается обработке, чем литое железо. Ее преимущество по сравнению с этими сплавами железа состоит так-

[1)] На самом деле восстанавливает в основном CO. Прямое восстановление руды с использованием H_2, CO или CO + H_2 (газ, получаемый из природного газа или ископаемого топлива) дает примерно 4% всего мирового производства железа. При гораздо более низких температурах по сравнению с доменной печью восстановление ограничивается рудой, давая «губчатое» железо и практически оставляя пустую породу без изменений. Это приводит к потенциальной экономии топлива при условии, что количество и состав пустой руды не оказывает неблагоприятного влияния на последующее превращение в сталь, которое обычно проводят в электродуговой печи.

Дополнение 25.1. Железо [3, 4] и сталь [5]

Примерно в 1773 г. для решения проблемы, связанной с нехваткой древесины для получения древесного угля, Абрахам Дарби разработал процесс получения кокса из каменного угля, который он использовал вместо древесного угля в своей доменной печи в Коалбрукдейле (Шропшир). Последствия были потрясающие. Это настолько удешевило процесс производства железа и сделало его настолько масштабным, что впервые в последующие десятилетия железо из Шропшира было использовано для производства железных цилиндров для паровых машин, железных рельсов, лодок и кораблей, акведуков и зданий с железным каркасом. Железный мост, сооруженный в 1779 г. через реку Северн, дал название маленькому городку, выросшему вокруг него, и до сих пор стоит в качестве памятника процессу, открывшему производство железа для промышленной революции.

Доменная печь (рис. А) остается основной при производстве железа, хотя масштабы ее, если и не принцип, значительно изменились с XVIII в.: у самых больших современных доменных печей диаметр достигает 14 м, и они производят до 10 тыс. т железа ежедневно.

В печь загружается шихта (смесь руды (обычно гематита), кокса и известняка), затем снизу печи начинается продувка горячим воздухом (или воздухом с жидким топливом). При горении кокса происходит такое интенсивное тепловыделение, что в основании печи создается температура до 2000 °С, а в ее вершине, по-видимому, около 200 °С. В результате происходит восстановление руды до железа, а силикатная пустая порода образует с известняком шлак (в основном $CaSiO_3$):

$$2Fe_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 4Fe + 3CO_2$$

$$SiO_2 + CaCO_3 \longrightarrow CaSiO_3 + CO_2$$

Расплавленное железо и расплавленный шлак (на его поверхности) собираются в основании печи и удаляются раздельно. По мере движения содержимого печи вниз, сверху в печь подается новая порция шихты, и процесс становится непрерывным. Конечно, на самом деле происходит значительно больше реакций, но на рис. А приведены лишь самые важные. Детали крайне сложны и до сих пор до конца не изучены. Отчасти эта сложность обусловлена скоростью, с которой осуществляется продувка печи (~10 с), что не позволяет достичь равновесия в системе газ–твердая фаза. Основной процесс восстановления происходит в верхней части, по мере того как горячие газы поднимаются и встречают опускающееся сырье. Известняк

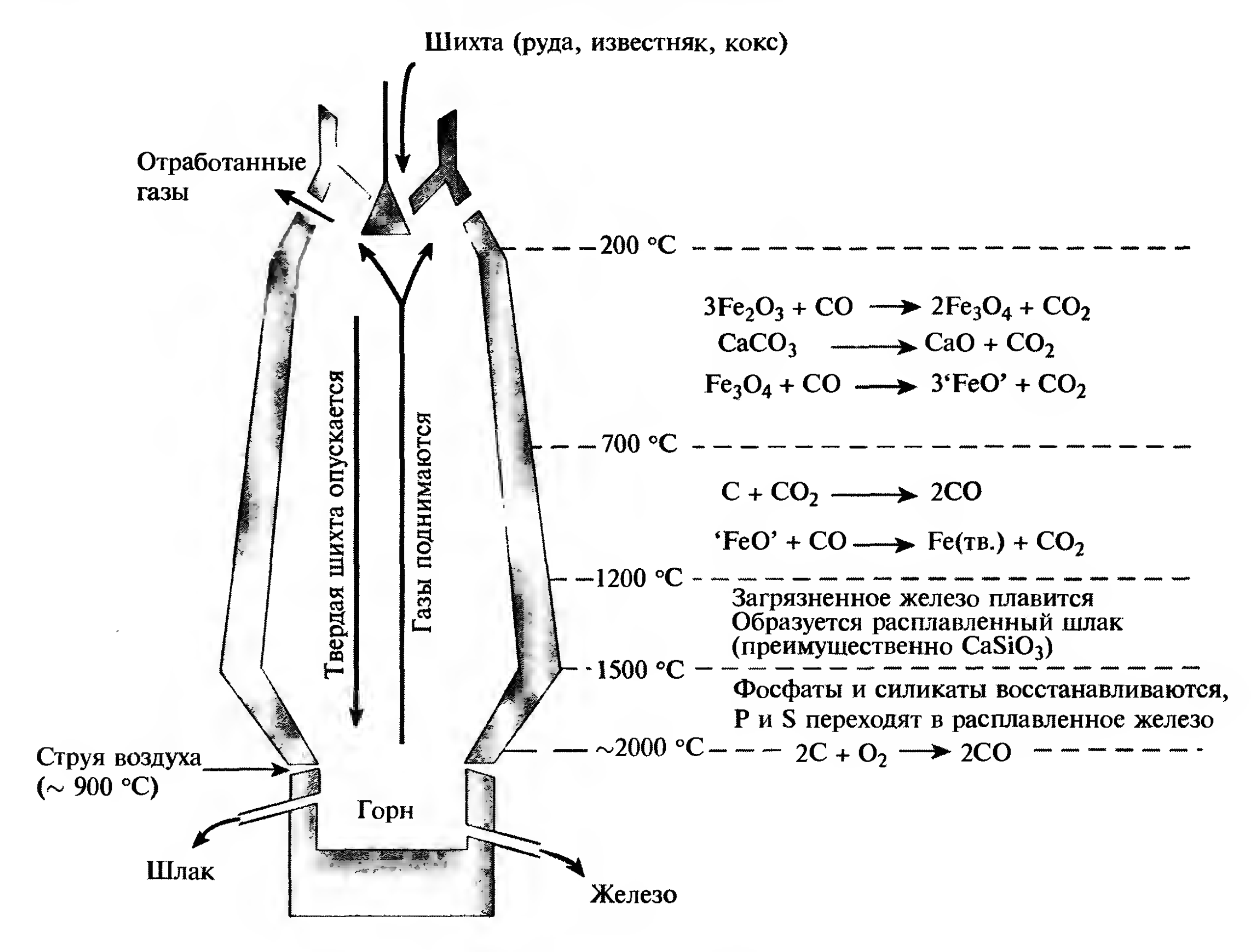


Рис. А. Схема доменной печи

здесь превращается в CaO. Восстановление до металла заканчивается при несколько более высоких температурах, после чего происходит плавление, и в состав железа помимо углерода попадают Si и P. Вредное включение серы значительно уменьшается в присутствии марганца вследствие образования MnS, уходящего в шлак. Для этого шлак должен быть жидким, поэтому соотношение основание (CaO): кислота (SiO_2, Al_2O_3) поддерживается при необходимости добавлением гравия (SiO_2). Впоследствии шлак используется в качестве строительного материала (блоки штыба, изоляция стен) и для производства некоторых марок цемента.

Традиционно слитковое железо превращали в сварочное железо в процессе пудлингования, в котором расплавленное железо вручную смешивалось с гематитом, а избыток углерода и другие примеси выжигались. Некоторое количество сварочного железа затем превращалось в сталь при помощи довольно маломасштабных и дорогих методов, таких как процесс цементации (продолжительное нагревание брусков сварочного железа с древесным углем) и тигельный метод (сплавление сварочного железа с подобранным количеством древесного угля). В середине XIX в. уровень производства значительно вырос благодаря введению *бессемеровского процесса*, при котором содержание углерода в слитковом железе в «конвертере» снижалось благодаря продувке сжатым воздухом. Конвертер обкладывался силикатом или известняком для получения расплавленного шлака с основными или кислыми примесями, содержащимися в слитковом железе. Воздух и соответствующая футеровка применялись также в *мартеновском процессе*, позволяющем лучше контролировать состав стали. Однако оба процесса уступили место *кислородно-конвертерному* и *электродуговому* процессам.

Кислородно-конвертерный процесс. Этот процесс, существующий в нескольких модификациях, был разработан в Австрии в 1952 г. и благодаря своей большей *скорости* к настоящему времени превратился в самый распространенный метод получения стали. В печи с основной футеровкой струя чистого кислорода вдувается через вставляемое стальное «копье» в или над поверхностью расплавленного железа. Примеси образуют шлак, который обычно удаляют, наклоняя конвертер.

Электродуговой процесс. Запатентован Сименсом в 1878 г. В качестве источника нагрева применяется пропускание тока через металл (прямая дуга) или над поверхностью металла (непрямая дуга). Широко используется при производстве сплавов и высококачественных сталей.

Мировая добыча железной руды составила 1020 млн т в 1995 г. (Китай — 25%, Бразилия — 18%, бывший СССР — 14%, Австралия — 12,9%, Индия и США — по 6%). В том же году мировое производство необработанной стали достигло 748 млн т (Западная Европа — 22,7%, Северная Америка — 16,2%, Япония — 13,6%, Китай — 12,4%, бывший СССР — 10,6%, Южная Америка — 4,7%).

же в том, что она становится прочнее при нагревании до красного каления с последующим быстрым охлаждением (закалкой) в воде или минеральном масле и отпуском путем повторного нагревания до 200–300 °C с более медленным охлаждением. Твердость, упругость и ковкость можно контролировать, варьируя температуру, скорость охлаждения, а также точный состав стали (см. ниже). Специальные стали с их огромным разнообразием физических свойств получают добавлением других соответствующих металлов.

Все металлы платиновой группы выделяют из «платиновых концентратов», которые получают обычно либо из «анодных шламов» в процессе электролитической очистки никеля и меди, либо в качестве «конвертерного штейна» при плавлении сульфидных руд [6]. Детали процесса меняются в зависимости от способа проведения и зависят от состава концентрата. Все еще широко используются классические методы разделения путем избирательного осаждения, однако все больше применяют селективную экстракцию и ионообменные методы для первичного разделения (с. 472).

Обычно Os и Ru удаляют перегонкой их тетраоксидов сразу после первоначального растворения в соляной кислоте с хлором. Сбор тетраоксидов в спиртовом растворе NaOH и водном растворе HCl соответственно приводит к образованию $OsO_2(NH_3)_4Cl_2$ и $(NH_4)_3RuCl_6$, из которых металлы получают прокаливанием в H_2. Металлы получаются в форме порошка или губки и обычно перерабатываются методами порошковой металлургии для получения в виде слитков. Рутений в основном используется в качестве покрытия для титановых анодов в процессе электролитического получения Cl_2, а с недавнего времени и как катализатор в синтезе аммиака (т. 1, с. 395). Осмий используется в зубопротезном деле для повышения твердости сплавов на основе золота. Однако Ru и Os вместе с Ir рассматриваются как платиновые металлы меньшей значимости, которые получают в основном в виде побочных продуктов при производстве Pt, Pd и Rh, а их годовое мировое производство составляет всего несколько тонн. (Количество Ru и Os, как и большинства драгоценных металлов, обычно приводят в тройских унциях: 1 тройская унция = 1,097 торговой унции = 31,103 г.)

25.2.3. Свойства элементов и простых веществ

В табл. 25.1 приведены основные свойства Fe, Ru и Os. Два более тяжелых элемента существуют в виде нескольких природных изотопов, и трудности получения точных значений их относительной распространенности ограничивают точность определения их атомных масс. Осмий — самый

Таблица 25.1. Свойства элементов 8-й группы и простых веществ

Свойство		Fe	Ru	Os
Атомный номер		26	44	76
Число природных изотопов		4	7	7
Атомная масса		55,845(2)	101,07(2)	190,23(3)
Электронная конфигурация		$[Ar]3d^6 4s^2$	$[Kr]4d^7 5s^1$	$[Xe]4f^{14} 5d^6 6s^2$
Электроотрицательность		1,8	2,2	2,2
Металлический радиус (КЧ 12), нм		0,126	0,134	0,135
Ионный радиус (КЧ 6), нм	VIII	–	0,036 [а)]	0,039 [а)]
	VII	–	0,038 [а)]	0,0525
	VI	0,025 [а)]	–	0,0545
	V	–	0,0565	0,0575
	IV	0,0585	0,062	0,063
	III	0,055 (ls), 0,0645 (bs)	0,068	–
	II	0,061 (ls), 0,078 (bs)	–	–
Т. пл., °С		1535	2282(±20)	3045(±30)
Т. кип., °С		2750	экстрапол. 4050(±100)	экстрапол. 5025(±100)
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$		13,8	~25,5	31,7
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$		340(±13)	–	738
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$		398(±17)	640	791(±13)
Плотность (20 °С), г · см$^{-3}$		7,874	12,37	22,59
Удельное электрическое сопротивление (20 °С), мкОм · см		9,71	6,71	8,12

Примечания: [а)] Относится к КЧ 4. [б)] ls — низкоспиновый, hs — высокоспиновый ионы.

плотный элемент, превосходящий немного по плотности иридий[1)].

Все три элемента — блестящие металлы серебристого цвета. Железо в чистом виде достаточно мягкое и легко поддается обработке, но рутений и осмий менее податливы. Структуры твердых веществ типично металлические: ГПУ для двух более тяжелых элементов и ОЦК решетка для железа при комнатной температуре (α-железо). Однако поведение железа усложняется существованием ГЦК решетки (γ-железо) при высокой температуре (выше 910 °С), превращающейся снова в ОЦК решетку (δ-железо) при температуре ~1390 °С, что примерно на 145 °С ниже его температуры плавления. С точки зрения технологии определяющее значение имеет содержание углерода, что видно на фазовой диаграмме системы Fe–C (рис. 25.1), которая также проясняет уже упоминавшиеся процессы закалки и отпуска. Снижение температуры плавления с 1535 до 1015 °С, когда содержание углерода достигает 4,3%, облегчает плавление железа в доменной печи, а меньшая растворимость Fe_3C (цементита) в α-железе по сравнению с δ- и γ-железом дает возможность получать метастабильные формы путем варьирования скорости охлаждения горячих сталей. При высоких температурах преобладает твердый раствор Fe_3C в γ-железе, известный как «аустенит». Если присутствует 0,8% С, то медленное охлаждение до температуры ниже 723 °С вызывает разделение фазы Fe_3C с образованием чередующихся слоев с α-железом. Благодаря внешнему виду при полировке эта фаза называется «перлит»; она достаточно мягкая и ковкая. Однако при быстром охлаждении (закаливании) разделение подавляется, и получается крайне твердый и хрупкий «мартенсит». Повторный нагрев до промежуточных температур отпускает сталь за счет изменения пропорции твердой и ковкой форм. Если содержание С ниже 0,8%, то медленное охлаждение приводит к образованию смеси перлита и α-железа, а если выше 0,8% — то к смеси перлита и Fe_3C. Таким образом, варьирование содержания углерода в стали еще больше расширяет диапазон физических свойств, которые ей можно придать соответствующей тепловой обработкой.

Магнитные свойства железа также зависят от степени чистоты и тепловой обработки. До 768 °С (точка Кюри) чистое железо является ферромагне-

[1)] Плотности рассчитываются из кристаллографических данных и зависят от длины волны рентгеновского луча, константы Авогадро и атомной массы элемента. При использовании наилучших доступных данных была определена плотность Os (22,587 ± 0,009 г · см$^{-3}$) и Ir (22,562 ± 0,009 г · см$^{-3}$) при 20 °С [7].

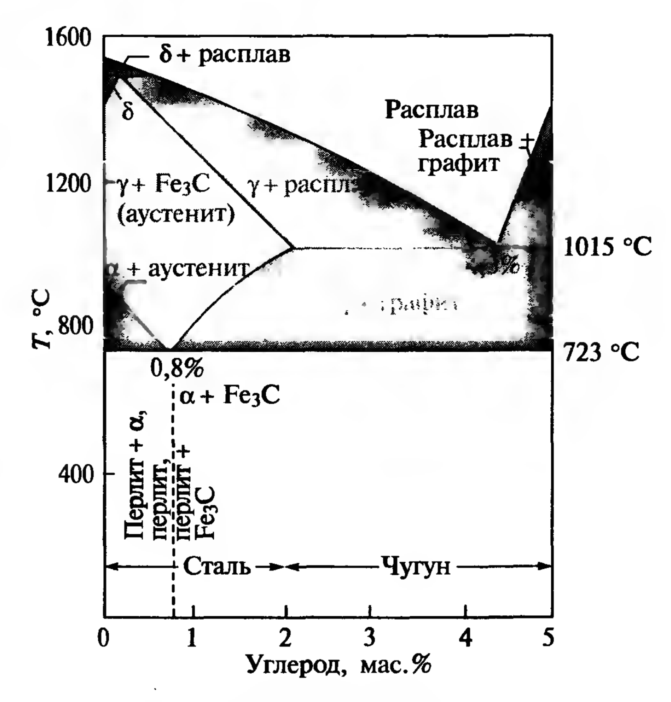


Рис. 25.1. Фазовая диаграмма системы железо – углерод в области низких концентраций углерода

тиком вследствие интенсивного магнитного взаимодействия между неспаренными электронами соседних атомов, что приводит к одинаковой направленности электронных спинов. Этим обусловлены чрезвычайно высокая магнитная восприимчивость, а также характерные для ферромагнетиков явления «насыщения» и «гистерезиса»». Существование неспаренных электронов у отдельных атомов, в отличие от делокализованных в зонах, которые охватывают всю решетку, можно объяснить, по крайней мере отчасти, тем, что в ОЦК решетке орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ металла, не ориентированные на ближайшие соседние атомы, по сути несвязывающие и потому могут сохранить два неспаренных электрона на атоме. С другой стороны, электроны на трех остальных *d*-орбиталях участвуют в образовании зоны проводимости, состоящей преимущественно из спаренных электронов. При температуре выше температуры Кюри тепловая энергия превосходит энергию взаимодействие между электронами, локализованными на отдельных атомах; их взаимное расположение нарушается, что приводит к обычному парамагнитному поведению. Иногда эту форму называют β-железом (768–910 °С), хотя кристаллическая структура по-прежнему остается ОЦК, как у ферромагнитного α-железа. Для создания постоянных магнитов обычно используют кобальтовые стали, в то время как для получения «мягких» марок железа, применяющихся в электромоторах и сердечниках трансформаторов (где намагниченность меняется с высокой частотой), предпочтительнее кремниевые стали.

Значения температур плавления, кипения и энтальпии атомизации указывают на то, что $(n-1)d$-электроны принимают меньшее участие в образовании металлической связи, чем в предыдущих группах, возможно, из-за повышенной склонности металлов с d^5-конфигурацией сопротивляться делокализации *d*-электронов. Mn и в меньшей степени Tc занимают «аномальное» положение, так что для Fe и Ru значения этого фактора на самом деле выше, чем для элементов, находящихся непосредственно перед ними. В третьем переходном ряду Re «ведет себя правильно», поэтому соответствующее изменение в ряду W → Re → Os плавное.

25.2.4. Химические свойства

Как и следовало ожидать, различия в активности и химических свойствах между первым элементом и двумя его более тяжелыми соседями весьма существенны. Железо — самый активный металл в группе: в мелкодисперсном состоянии пирофорно и легко растворяется в разбавленных кислотах с образованием солей Fe^{II}. Однако железо пассивируется при действии кислот-окислителей, таких как концентрированные азотная или хромовая, из-за образования непроницаемой оксидной пленки, предохраняющей его от дальнейшего взаимодействия, но мгновенно разрушаемой кислотами, например соляной. В то же время рутений и осмий практически не поддаются действию кислот, не обладающих окислительными свойствами, даже царской водки. Железо достаточно легко реагирует с большинством неметаллов, в то время как рутений и осмий с трудом вступают в такие реакции лишь при высоких температурах, за исключением неметаллов-окислителей F_2 и Cl_2. Действительно, металлы Ru и Os реагируют в основном именно с окислителями. Так, Os превращается в OsO_4 под действием концентрированной азотной кислоты, и оба металла могут растворяться в расплаве щелочи в присутствии воздуха или, что еще лучше, в присутствии окислителя типа Na_2O_2 или $KClO_3$ с образованием рутенатов $[RuO_4]^{2-}$ и осматов $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ соответственно. Если водные экстракты, полученные из этих расплавов, обработать хлором и нагреть, то тетраоксиды отгоняются; они обычно служат исходным сырьем в синтезах. Описанные выше процессы в целом лежат в основе получения металлов.

Рутений и осмий устойчивы к воздействию атмосферы, хотя в тонкодисперсном состоянии Os

выделяет характерный запах OsO_4. Напротив, железо подвержено коррозии (ржавлению): этот процесс из-за огромного значения для экономики привлекает особое внимания (см. дополнение 25.2).

Железо — первый элемент среди переходных металлов, не способный достичь степени окисления, равной номеру группы (+8). Максимальная известная степень окисления железа +6 в $[FeO_4]^{2-}$. И даже этот ион крайне легко восстанавливается. В то же время рутений и осмий принимают степень окисления +8, равную номеру группы, хотя во втором и третьем рядах переходных элементов они делают это последними; следовательно, это наивысшая степень окисления для любого элемента (см. также Xe^{VIII}, с. 238). Рутений(VIII) значительно менее устойчив, чем Os^{VIII}, и совершенно ясно, что элементы второго и третьего ряда, хотя и похожи, но отнюдь не в той степени, как предыдущие пары тяжелых переходных элементов. Та же закономерность в пределах группы хорошо иллюстрируется реакциями металлов с кислородом. Все они протекают при нагревании, но их продукты представляют собой соответственно Fe_2O_3 и Fe_3O_4, $Ru^{IV}O_2$ и $Os^{VIII}O_4$. В общем можно сказать, что наиболее типичные степени окисления трех элементов следующие: +2 и +3 для Fe, +3 для Ru и +4 для Os. И в то время как для Fe (и в меньшей степени для Ru) характерна разнообразная химия катионов в низших степенях окисления, для Os таковая отсутствует. В табл. 25.2 и на рис. 25.2 приведены данные об относительной устойчивости соединений металлов 8-й группы в различных степенях окисления в кислых водных растворах.

Характерные примеры соединений всех трех элементов приведены в табл. 25.3. Как и в предыдущей группе, следует отметить широкий диапазон степеней окисления, особенно для Ru и Os. Хотя известно, что с уменьшением размера атомов при движении вдоль периода уменьшается способность элемента к образованию соединений с высокими КЧ, Os более склонен к образованию соединений с КЧ 6 в высших степенях окисления, чем Ru. Так, OsO_4 расширяет координационную сферу намного легче, чем RuO_4, образуя такие комплексы, как $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$, и у Os нет аналога иона $[RuO_4]^{2-}$ с КЧ 4.

Для железа характерно разнообразие спиновых состояний. Величины S лежат в диапазоне от 0 до $^5/_2$ с шагом $^1/_2$, т.е. спин Fe принимает все значения, возможные для *d*-элемента (табл. 25.4).

25.3. Соединения железа [10], рутения [11] и осмия

Бориды (т. 1, с. 145), карбиды (т. 1, с. 280) и нитриды (т. 1, с. 392) этих металлов уже рассматривались выше. Бинарные гидриды они не образуют, но при продолжительном нагревании порошков Mg

Таблица 25.2. Стандартные потенциалы восстановления для железа, рутения и осмия в кислых водных растворах [a]

Полуреакция	$E°$, В	Вольт-эквивалент
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	−0,447	−0,894
$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	−0,037	−0,111
$(FeO_4)^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Fe^{3+} + 4H_2O$	2,20	6,49
$Ru^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ru$	0,455	0,910
$Ru^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru^{2+}$	0,249	1,159
$RuO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Ru^{2+} + 2H_2O$	1,120	3,150
$(RuO_4)^{2-} + 8H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ru^{2+} + 4H_2O$	1,563	7,162
$(RuO_4)^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Ru^{2+} + 4H_2O$	1,368	7,750
$RuO_4 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons RuO_2 + 2H_2O$	1,387	8,698
$OsO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Os + 2H_2O$	0,687	2,748
$(OsO_4)^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Os + 4H_2O$	0,994	5,964
$OsO_4 + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Os + 4H_2O$	0,85	6,80

[a] См. также табл. А (с. 421) и табл. 25.8 (с. 429).

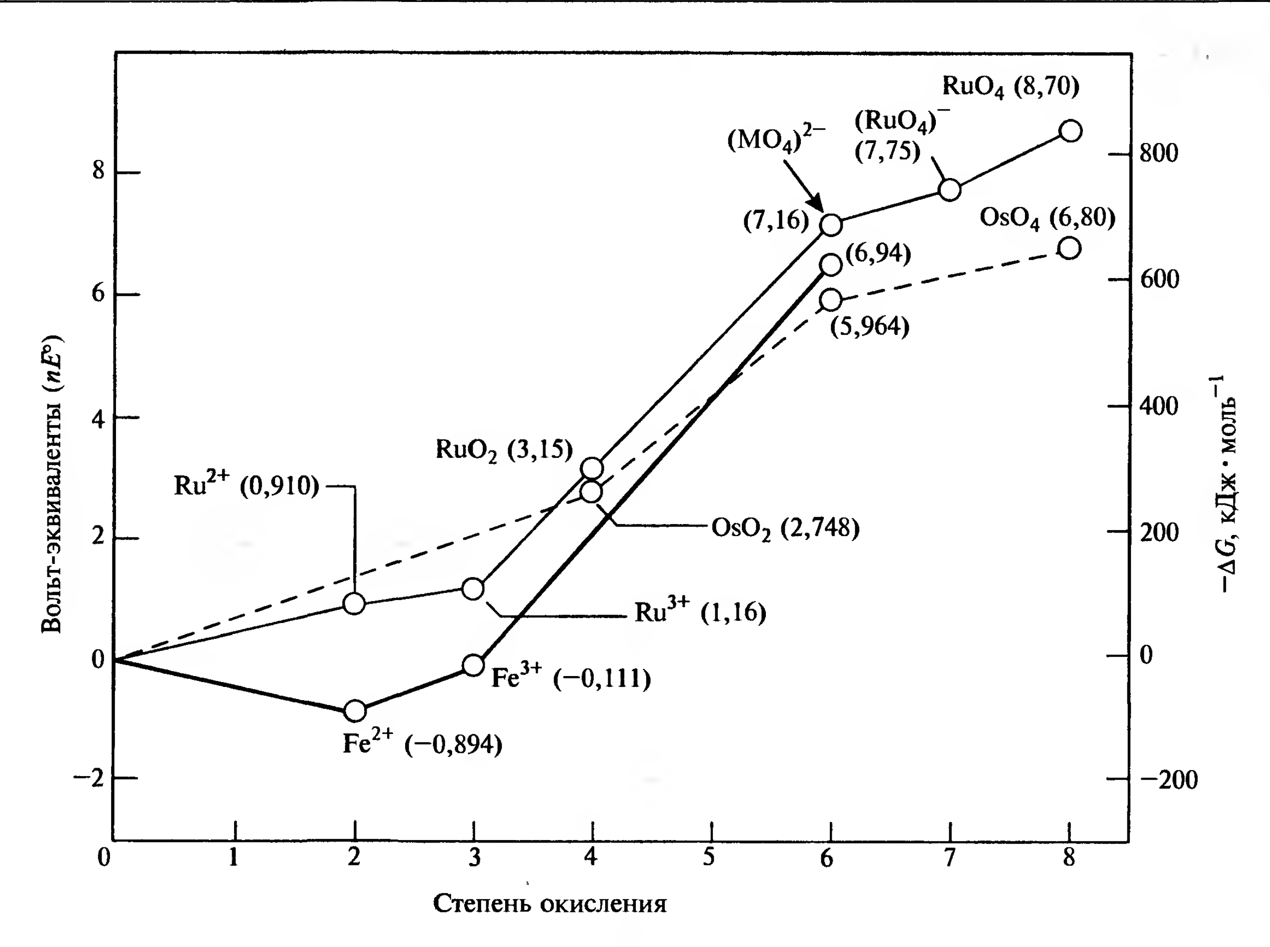


Рис. 25.2. Зависимости вольт-эквивалентов от степеней окисления для Fe, Ru и Os в кислом водном растворе

Дополнение 25.2. Ржавление железа [8]

Экономическое значение процесса ржавления трудно переоценить. Хотя точные оценки невозможны, вероятно, что расходы на предотвращение коррозии и борьбу с ее последствиями составляют более 1% объема мировой экономики.

Ржавление железа представляет собой процесс образования гидратированного оксида $Fe(OH)_3$ или $FeO(OH)$ и, очевидно, является электрохимическим процессом, для протекания которого необходимо присутствие воды, кислорода и электролита; при отсутствии любого из этих условий ржавление практически не происходит. При относительной влажности воздуха выше 50% содержания воды уже достаточно. Механизм сложен [9] и зависит от конкретных условий, но в общих чертах его можно представить следующим образом:

катодное восстановление: $3O_2 + 6H_2O + 12e^- \longrightarrow 12OH^-$

анодное окисление: $4Fe \longrightarrow 4Fe^{2+} + 8e^-$

и $4Fe^{2+} \longrightarrow 4Fe^{3+} + 4e^-$

т.е. суммарная реакция: $4Fe + 3O_2 + 6H_2O \longrightarrow \underbrace{4Fe^{3+} + 12OH^-}$

$4Fe(OH)_3$ или $4FeO(OH) + 4H_2O$

Присутствие электролита необходимо для протекания тока, в городских районах обычно это сульфат железа(II), образующийся в результате воздействия атмосферного SO_2, хотя на морском побережье важную роль играют попадающие в воздух частицы соли. Благодаря своей электрохимической природе ржавление может продолжаться длительное время с более или менее постоянной скоростью, в отличие от образования пленки безводного оксида, которое в сухих условиях резко замедляется по мере утолщения пленки.

Анодное окисление железа обычно протекает на неровностях поверхности (углублениях, трещинах), что способствует образованию плотно прилегающей ржавчины на остальной поверхности. В конечном итоге расширение анодной области

разрушает корку ржавчины с образованием хлопьев. Более того, если пленка ржавчины уже образовалась, то простая покраска не может служить достаточной защитой. Это объясняется присутствием в пленке таких электролитов, как сульфат железа(II), так что нанесение слоя краски просто консервирует ингредиенты для анодного окисления. При этом, чтобы под слоем краски проходил процесс ржавления, достаточно, обнажения любого другого участка поверхности, на котором может проходить катодное восстановление.

Защиту железа и стали от ржавчины можно осуществлять разными способами. Это может быть покраска, покрытие другим металлом, например цинком (оцинковка) или оловом, обработка «ингибиторами», такими как хромат(VI) или (в присутствии воздуха) фосфатом или гидроксидом, каждый из которых образует связанную защитную пленку Fe_2O_3. В другом методе используются защитные аноды, обычно из Mg или Zn, которые, занимая место выше железа в электрохимическом ряду, в первую очередь подвергаются воздействию. Так, цинковое покрытие оцинкованного железа представляет собой такой анод.

Таблица 25.3. Степени окисления и стереохимия соединений железа, рутения и осмия

Степень окисления	КЧ	Стереохимия	Fe	Ru, Os
-2 (d^{10})	4	Тетраэдр	$[Fe(CO)_4]^{2-}$	$[M(CO)_4]^{2-}$
-1 (d^9)	5	Тригональная бипирамида	$[Fe_2(CO)_8]^{2-}$	
0 (d^8)	5	Тригональная бипирамида	$[Fe(CO)_5]$	$[M(CO)_5]$(?)
	6	Октаэдр (D_3)	$[Fe(bipy)_3]$	
	7	Одношапочный октаэдр	$[Fe_2(CO)_9]$	
1 (d^7)	2	Линейная	$[FeO_2]^{3-}$	
	6	Октаэдр	$[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$	$[Os(NH_3)_6]^+$
	9	см. рис. 25.15,*а*	$[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)(\mu\text{-}CO)_2]$	
2 (d^6)	4	Тетраэдр	$[FeCl_4]^{2-}$	$[RuH\{N(SiMe_3)_2\}(PPh_3)_2]$
		Плоский квадрат	$BaFeSi_4O_{10}$	
	5	Тригональная бипирамида	$[FeBr\{N(C_2H_4NMe_2)_3\}]^+$	
		Квадратная пирамида	$[Fe(OAsMe_3)_4(ClO_4)]^+$	$[RuCl_2(PPh_3)_3]$
	6	Октаэдр	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$[M(CN)_6]^{4-}$
	7	т. 1, с. 170	$[Fe(\eta^4\text{-}B_4H_8)(CO)_3]$	
	8	см. рис. 25.15,*в*	$[Fe(\eta^1\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]$	
	10	«Сэндвич»	$[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$	$[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$
3 (d^5)	3	Плоская	$[Fe\{N(SiMe_3)_2\}_3]$	
	4	Тетраэдр	$[FeCl_4]^-$	
	5	Квадратная пирамида	$[Fe(acac)_2Cl]$	
	6	Октаэдр	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$[MCl_6]^{3-}$
	7	Пентагональная бипирамида	$[Fe(edta)(H_2O)]^-$	
	8	Додекаэдр	$[Fe(NO_3)_4]^-$	
4 (d^4)	6	Октаэдр	$[Fe(diars)_2Cl_2]^{2+}$	$[MCl_6]^{2-}$
	4	Тетраэдр		$OsCy_4$
5 (d^3)	4	Тетраэдр	$[FeO_4]^{3-}$	
	6	Октаэдр		$[MF_6]^-$
6 (d^2)	4	Тетраэдр	$[FeO_4]^{2-}$	$[RuO_4]^{2-}$
	5	Квадратная пирамида		$[OsNCl_4]^-$
		Тригональная бипирамида		$[RuO_5]^{4-}$ [а)]
	6	Октаэдр		$[OsO_2(OH)_4]^{2-}$
7 (d^1)	4	Тетраэдр		$[MO_4]^-$
	6	Октаэдр		$[OsOF_5]$
	7	Пентагональная бипирамида		OsF_7
8 (d^0)	4	Тетраэдр		MO_4
	6	Октаэдр		$[OsO_4F_2]^{2-}$

[а)] В соединении $CsK_5[RuO_5][RuO_4]$ сосуществуют две координации Ru^{VI}: тетраэдр и тригональная бипирамида [D. Fischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **617**, 37–44 (1992)].

Таблица 25.4. Электронные спиновые состояния для железа

Спиновое квантовое число (S)	Ион	Электронная конфигурация	Типичные соединения
0 (диамагнетик)	Низкоспиновый Fe^{II}	t^6_{2g}	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ HbO_2 (окисленный гемоглобин)
$^1/_2$ (1 неспаренный e^-)	Низкоспиновый Fe^{III}	t^5_{2g}	$K_3[Fe(CN)_6]$, HbCN
	Низкоспиновый Fe^{I}	$t^6_{2g}e^1_g$	$[Fe(diars)(CO)_2I]$
1 (2 неспаренных e^-)	Низкоспиновый Fe^{IV}	t^4_{2g}	$[Fe(diars)_2Cl_2](ClO_4)_2$
	Тетраэдрический Fe^{VI}	e^2	$Ba[FeO_4]$
$^3/_2$ (3 неспаренных e^-)	Искаженный квадратно-пирамидальный Fe^{III}	$d^2_{x^2-y^2}d^1_{yz}d^1_{xz}d^1_{z^2}$	$[Fe(S_2CNR_2)_2Cl]$
2 (4 неспаренных e^-)	Высокоспиновый Fe^{II}	$t^4_{2g}e^2_g$	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, дезоксигемоглобин
$^5/_2$ (5 неспаренных e^-)	Высокоспиновый Fe^{III}	$t^3_{2g}e^2_g$	$[Fe(acac)_3]$, белки-переносчики железа

и Fe под высоким давлением H_2 образуется $MgFeH_6$, содержащий октаэдрический гидридоанион $[FeH_6]^{4-}$, удовлетворяющий правилу 18 электронов.

25.3.1. Оксиды и халькогениды

Главные оксиды элементов этой группы [12] приведены в табл. 25.5.

Известны три оксида железа, однако все они нестехиометрические. Низший оксид FeO получается при нагревании железа при низком парциальном давлении O_2 или при нагревании оксалата железа(II) в вакууме (в этом случае он имеет вид черного пирофорного порошка). До 575 °С он неустойчив и диспропорционирует на Fe и Fe_3O_4, однако можно получить его метастабильную фазу при быстром охлаждении. Он обладает структурой каменной соли и всегда характеризуется дефицитом железа с областью гомогенности от $Fe_{0,84}O$ до $Fe_{0,95}O$. При обработке любого водного раствора Fe^{II} щелочью образуется хлопьевидный осадок. В отсутствие воздуха это белый $Fe(OH)_2$ — гидроксид основного типа, легко растворяющийся в кислотах, не обладающих окислительными свойствами, с образованием солей Fe^{II}, но проявляющий лишь незначительную активность по отношению к щелочи. Он постепенно разлагается до Fe_3O_4 с выделением водорода, а в присутствии кислорода быстро темнеет, образуя красновато-коричневый гидратированный оксид железа(III). Fe_3O_4 представляет собой смешанный оксид Fe^{II}/Fe^{III}, который можно получить частичным окислением FeO или, что более удобно, нагреванием Fe_2O_3 до температуры выше 1400 °С. Он обладает структурой обращенной шпинели. Шпинели имеют формулу $M^{II}M_2^{III}O_4$. В нормальной шпинели (т. 1, с. 236) ионы оксида образуют кубическую плотнейшую упаковку, в которой ионы M^{II} занимают тетраэдрические, а ионы M^{III} — октаэдрические позиции. В обращенной шпинели половина ионов M^{III} занимают тетраэдрические позиции, а ионы M^{II} и вторая половина ионов M^{III} — октаэдрические[1]. В природе Fe_3O_4 встречается в виде минерала магнетита или магнитного железняка. Это черное вещество, сильный ферромагнетик (точнее говоря, ферримагнетик, см. с. 411), не растворяется в воде и кислотах. Его электрические свойства непростые, однако его достаточно высокую проводимость можно объяснить переносом электронов между Fe^{II} и Fe^{III}.

Таблица 25.5. Оксиды железа, рутения и осмия

Степень окисления	+8	+4	+3		+2
Fe			Fe_2O_3	Fe_3O_4	'FeO'
Ru	RuO_4	RuO_2			
Os	OsO_4	OsO_2			

Известен ряд модификаций Fe_2O_3, из которых наиболее важны α- и γ-формы. При действии на водный раствор железа(III) щелочью образуется студенистый красновато-коричневый осадок гид-

[1] Хотя Fe_3O_4 — обращенная шпинель, следует вспомнить, что Mn_3O_4 — нормальная (с. 379). Это можно объяснить эффектом стабилизации кристаллическим полем. И марганец(II), и Fe^{III} относятся к ионам с конфигурацией d^5 и, будучи высокоспиновыми, обладают нулевой ЭСКП как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом поле. С другой стороны, Mn^{III} — d^4-ион, а Fe^{II} — d^6-ион, и у обоих ЭСКП выше для октаэдрического поля (по сравнению с тетраэдрическим). Таким образом, предпочтение Mn^{III} октаэдрических позиций приводит к структуре нормальной шпинели, в то время как предпочтение Fe^{II} октаэдрических позиций приводит к обращенной шпинели.

ратированного оксида; он аморфен по отношению к рентгеновскому излучению, его формула не $Fe(OH)_3$, а, вероятно, $FeO(OH)$; при нагревании до 200 °С он образует красно-коричневый α-Fe_2O_3. Подобно V_2O_3 и Cr_2O_3, он обладает структурой корунда (т. 1, с. 232), в котором ионы кислорода образуют ГПУ, а ионы металла занимают октаэдрические позиции. В природе он встречается в виде минерала гематита и, помимо его огромного значения как сырья для получения металла (с. 402), он используется а) в качестве красителя, б) для изготовления гранатов, содержащих РЗЭ и железо, и других ферритов (с. 411), в) в качестве вещества для полировки (крокус, красный полировальный порошок). Вторая модификация (γ-Fe_2O_3) метастабильна. Ее получают осторожным окислением Fe_3O_4, подобно которому она обладает кубической структурой и является ферримагнетиком. При нагревании в вакууме она превращается в Fe_3O_4, а нагревание на воздухе приводит к образованию α-Fe_2O_3. Это наиболее широко используемый магнитный материал в производстве магнитных записывающих лент.

Взаимные превращения FeO, Fe_3O_4 и γ-Fe_2O_3 объясняются их структурным сходством. В отличие от α-Fe_2O_3, основу которого составляет ГПУ ионов кислорода, все эти три соединения основаны на КПУ ионов кислорода. В FeO ионы Fe^{II} занимают октаэдрические позиции, а нестехиометрия проявляется при окислении, когда часть ионов Fe^{II} замещаются ионами Fe^{III}, число которых составляет 2/3 от числа окисленных ионов Fe^{II}. Дальнейшее окисление приводит к Fe_3O_4, в котором ионы Fe^{II} занимают октаэдрические позиции, а ионы Fe^{II} распределены между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями. Полное окисление приводит к образованию γ-Fe_2O_3, в котором все катионы представляют собой ионы Fe^{III}, произвольным образом распределенные между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями. В этих процессах кислородная решетка остается нетронутой, лишь несколько сжимается, по мере того как уменьшается число размещенных в ней атомов железа.

Рутений и осмий не имеют оксидов, подобных оксидам железа. Самая низкая степень окисления в их оксидах равна +4. RuO_2 — твердое вещество с окраской от синей до черной, которое получают прямой реакцией простых веществ при 1000 °С. Он обладает структурой рутила (с. 299). Предполагают, что интенсивная окраска вызвана присутствием небольшого количества Ru с другой степенью окисления, возможно, +3. OsO_2 — желтовато-коричневое твердое вещество, которое обычно получают нагреванием металла в NO при 650 °С. Он также обладает структурой рутила.

Однако наиболее интересные оксиды Ru и Os — это летучие тетраоксиды желтого цвета RuO_4 (т. пл. 25 °С, т. кип. 130 °С [13]) и OsO_4 (т. пл. 40 °С, т. кип. 130 °С). Их молекулы имеют форму тетраэдра; OsO_4, вероятно, наиболее известное соединение осмия. Он образуется окислением нагретого металла на воздухе или при окислении других соединений осмия азотной кислотой. OsO_4 растворяется в водной щелочи с образованием $[Os^{VIII}O_4(OH)_2]^{2-}$ и окисляет концентрированную (но не разбавленную) соляную кислоту до Cl_2, сам при этом восстанавливаясь до H_2OsCl_6. Он применяется в органической химии для окисления связей C=C до *цис*-диолов, а также для окрашивания биологических препаратов. К сожалению, этот оксид очень токсичен, а его летучесть делает это свойство особенно опасным. RuO_4 заметно менее устойчив и окисляет как разбавленную, так и концентрированную соляную кислоту, а в водной щелочи он восстанавливается до $[Ru^{VI}O_4]^{2-}$. При нагревании выше 100 °С он разлагается со взрывом с образованием RuO_2, а при комнатной температуре разложение происходит при контакте с окисляемыми органическими растворителями, такими как этанол. Очевидно, что для его получения необходимы более сильные окислители, чем для OsO_4. Азотной кислоты для этого недостаточно, вместо нее используют реакции $KMnO_4$, KIO_4 или Cl_2 с подкисленными растворами доступного соединения Ru.

Сульфиды не столь многочисленны, как оксиды, и в них степень окисления металлов ниже. Железо образует три сульфида (с. 35–36). FeS представляет собой серое нестехиометрическое вещество, получаемое прямой реакцией простых веществ или реакцией в водном растворе Fe^{II} с сульфидом щелочного металла. Он обладает структурой NiAs (с. 35), в которой каждый атом металла октаэдрически окружен анионами, и в то же время атом металла расположен достаточно близко к двум соседним атомам металла. FeS легко окисляется на воздухе и растворяется в водных растворах кислот с выделением H_2S. FeS_2 можно получить нагреванием Fe_2O_3 в H_2S, но в основном он встречается в виде желтого минерала пирита. Пирит не содержит Fe^{IV}, а состоит из ионов Fe^{II} и S_2^{2-}, образующих искаженную структуру каменной соли. Его диамагнетизм указывает на присутствие низкоспинового Fe^{II} (d^6). Без нагревания он пассивен, при нагревании образуются $Fe_2O_3 + SO_2$ на воздухе и $FeS + S$ в вакууме. Fe_2S_3 представляет собой неста-

бильный осадок черного цвета, получаемый при действии S^{2-} на водный раствор Fe^{III}. Он легко окисляется во влажном воздухе до Fe_2O_3 и S.

Рутений и осмий образуют только дисульфиды. Они обладают структурой пирита и являются диамагнитными полупроводниками: это означает, что они содержат M^{II}. $RuSe_2$, $RuTe_2$, $OsSe_2$ и $OsTe_2$ очень похожи. Все шесть дихалькогенидов получают непосредственно из простых веществ.

25.3.2. Смешанные оксиды металлов и оксоанионы [14]

«Ферриты» и «гранаты» железа представляют собой смешанные оксиды металлов и имеют большое технологическое значение. Их получают нагреванием Fe_2O_3 с карбонатом соответствующего металла. Общая формула ферритов $M^{II}Fe_2^{III}O_4$. Некоторые из них обладают *нормальной*, другие — *обращенной* структурой шпинели (т. 1, с. 236), как это было описано для Fe_3O_4 (который можно рассматривать как феррит $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$). В обращенных шпинелях неспаренные электроны всех катионов в октаэдрических позициях (M^{II} и половина M^{III}) магнитно взаимодействуют и ориентированы параллельно, образуя ферромагнитную подрешетку, в то время как неспаренные электроны всех катионов в тетраэдрических позициях (остальные M^{III}) аналогичным образом, но независимо взаимодействуют между собой, образуя вторую ферромагнитную подрешетку. При этом спины одной подрешетки антипараллельны спинам второй. Если катионы в октаэдрических позициях имеют то же общее число неспаренных электронов, что и катионы в тетраэдрческих позициях, то влияние двух ферромагнитных подрешеток взаимно компенсируется, что приводит к «антиферромагнетизму». Однако если подрешетки не сбалансированы, тогда образуется особый тип ферромагнетизма, известный как ферримагнетизм, впервые описанный Л. Неелем в 1948 г. (Нобелевская премия в области физики, 1970 г.). Ферриты со структурой обращенной шпинели находят широкое применение в качестве сердечников в высокочастотных трансформаторах (где они имеют преимущество перед металлами благодаря отсутствию потерь, связанных с вихревыми потоками) и в компьютерных системах памяти.

Так называемые «гексагональные ферриты», такие как $BaFe_{12}O_{19}$, ферримагнитны и используются для создания постоянных магнитов. К третьему типу ферримагнитных смешанных оксидов относятся гранаты $M_3^{III}Fe_5O_{12}$, наиболее известен из которых иттриевый гранат железа (YIG), используемый в качестве микроволнового фильтра в радарах.

Смешанные оксиды Fe^{IV}, такие как $M_4^{I}FeO_4$ и $M_2^{II}FeO_4$, можно получить нагреванием Fe_2O_3 с соответствующим оксидом или гидроксидом в кислороде. Они не содержат дискретные анионы $[FeO_4]^{4-}$, и, как уже было показано, смешанные оксиды Fe^{III} обычно основаны на плотнейших упаковках ионов кислорода и не включают железосодержащих анионов. Однако известны и оксоанионы железа, структура которых обычно основана на тетраэдре FeO_4 [1)]. Так, для железа(III) были получены Na_5FeO_4, $K_6[Fe_2O_6]$ (2 тетраэдра с общим ребром) и $Na_{14}[Fe_6O_{16}]$ (кольца из шести тетраэдров с общими вершинами), и позже для железа(V) — $K_3[FeO_4]$ [15]. Однако наиболее известен среди оксоанионов железа феррат(VI), получаемый при окислении суспензии водного Fe_2O_3 в концентрированной щелочи хлором или при анодном окислении железа в концентрированной щелочи. Тетраэдрический ион $[FeO_4]^{2-}$ имеет красно-пурпурный цвет и является крайне сильным окислителем. Он окисляет NH_3 до N_2 даже при комнатной температуре и, хотя его можно сохранить в щелочном растворе в течение нескольких часов, в кислых или нейтральных растворах он быстро окисляет воду, при этом выделяется кислород:

$$2[FeO_4]^{2-} + 5H_2O \longrightarrow 2Fe^{3+} + 10OH^- + {}^3/_2O_2$$

Различия между первым членом группы и двумя более тяжелыми ее членами, которые были так заметны в первых группах переходных металлов, в данном случае менее выражены. Из незамещенных дискретных оксоанионов пары более тяжелых металлов известны только тетраэдрические $[Ru^{VII}O_4]^-$ и $[Ru^{VI}O_4]^{2-}$. Их поведение сходно с поведением железа или даже скорее с поведением марганца, в то время как в осмиевых аналогах металл всегда повышает свое координационное число путем присоединения дополнительных ионов OH^-. Если RuO_4 растворить в холодном разбавленном KOH или водный K_2RuO_4 окислить хлором, то образуется осадок в виде черных кристаллов $K[Ru^{VII}O_4]$ («перрутенат»). Они неустойчивы, если не высушены

---

1) Исключением служит $K_3[FeO_2]$, содержащий линейные анионы $[O{-}Fe^{I}{-}O]^{3-}$ (см. с. 489). Удивителен тот факт, что он получается в виде гранатово-красных кристаллов, когда смесь $K_6[CdO_4]$ и CdO подвергают продолжительному нагреванию при 450 °C в закрытом железном цилиндре, и она реагирует со стенками цилиндра! [F. Bernard, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 969–975 (1993)].

тщательно, и восстанавливаются водой в щелочном растворе до оранжевого $[Ru^{VI}O_4]^{2-}$ («рутената»); полагают, что реакция протекает через образование октаэдрических интермедиатов типа $[RuO_4(OH)_2]^{3-}$ и $[RuO_4(OH)_2]^{2-}$. $K_2[RuO_4]$ получают сплавлением металлического Ru с KOH и KNO_3.

Растворение OsO_4 в холодном водном KOH приводит к образованию темно-красных кристаллов $K_2[Os^{VIII}O_4(OH)_2]$ («перосмат»), которые легко восстанавливаются до пурпурного «осмата» $K_2[Os^{VI}O_2(OH)_4]$. Анионы в обоих случаях октаэдрические с *транс*-OH- и *транс*-O-группами соответственно.

При нагревании металла с соответствующими оксидами или карбонатами щелочных или щелочноземельных металлов был получен ряд смешанных оксидов Ru и Os. К ним относятся $Na_5Os^{VII}O_6$, $Li_6Os^{VI}O_6$ и «рутениты» $M^{II}Ru^{IV}O_3$; во всех соединениях металл занимает октаэдрические позиции в оксидной решетке. Методом мёссбауэровской спектроскопии (^{99}Ru) было установлено, что Ru^V (октаэдрический) — обычная степень окисления в смешанных оксидах типа $Na_3Ru^VO_4$, $Na_4Ru_2^VO_7$ и упорядоченных перовскитоподобных фаз $M_2^{II}Ln^{III}Ru^VO_6$.

25.3.3. Галогениды и оксиды-галогениды

Известные галогениды металлов этой группы перечислены в табл. 25.6. Как и в предыдущей группе, высшим галогенидом является гептафторид, но OsF_7 (в отличие от ReF_7) термически неустойчив. В течение многих лет полагали, что существует OsF_8, однако оказалось, что желтые кристаллы, которым приписывали даную формулу, — это OsF_6, наименее устойчивый из гексафторидов металлов платиновой группы. (Учитывая склонность высших

Таблица 25.6. Галогениды железа, рутения и осмия

Степень окисления	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
+7	OsF_7 желтый			
+6	RuF_6 темно-коричневый, т. пл. 54 °C			
	OsF_6 желтый, т. пл. 33 °C			
+5	RuF_5 темно-зеленый, т. пл. 86,5 °C			
	OsF_5 синий, т. пл. 70 °C	$OsCl_5$ черный, разлаг. > 160 °C		
+4	RuF_4 желтый			
	OsF_4 желтый, т. пл. 230 °C	$OsCl_4$ красный (также черная форма)	$OsBr_4$ черный, разлаг. 350 °C	
+3	FeF_3 светло-зеленый, т. пл. > 1000 °C	$FeCl_3$ коричнево-черный, т. пл. 306 °C	$FeBr_3$ красно-коричневый, разлаг. > 200 °C	FeI_3 черный
	RuF_3 темно-коричневый, разлаг. > 650 °C	$RuCl_3$ черный (α) темно-коричневый (β)	$RuBr_3$ темно-коричневый, разлаг. > 400 °C	RuI_3 черный
		$OsCl_3$ темно-серый, разлаг. 450 °C		OsI_3 черный
+2	FeF_2 белый, т. пл. > 1000 °C	$FeCl_2$ светло-желтый, т. пл. 674 °C	$FeBr_2$ желто-зеленый, разлаг. 684 °C	FeI_2 серый
		$RuCl_2$ коричневый	$RuBr_2$ черный	RuI_2 синий
+1				OsI_2 черный
				OsI металлический серый

фторидов к взаимодействию с материалом сосуда, в котором они содержатся, к диспропорционированию и гидролизу, неудивительно, что некоторые ранние сообщения о них оказались ошибочными.) Высший хлорид — $OsCl_5$, и весьма неожиданно, что ни рутений, ни железо не образуют хлоридов в степени окисления выше, чем +3. На самом деле железо не образует даже фторид в степени окисления выше +3, и все его галогениды соответствуют степеням окисления +3 и +2.

Гептафторид OsF_7 был получен в виде твердого желтого вещества прямой реакцией простых веществ при 600 °С и давлении 400 атм, однако в менее жестких условиях получается OsF_6 (как и RuF_6). Эти гексафториды — соответственно желтое и коричневое низкоплавкие твердые вещества, бурно гидролизуемые водой и обладающие сильно выраженной склонностью к разложению до F_2 и низших галогенидов. Оба пентафторида представляют собой полимерные твердые легко гидролизуемые вещества, которые получают специальными методами окисления или восстановления других фторидов; их структуры включают фрагменты $[MF_5]_4$, в которых четыре октаэдра MF_6 с общими вершинами образуют кольцо (рис. 25.3).

Тетрафториды — желтые твердые вещества, возможно, полимерные. Их получают восстановлением RuF_5 иодом и OsF_6 с помощью $W(CO)_6$. Для получения черных твердых тетрахлорида и тетрабромида осмия из простых веществ требуется повышенное давление и нагревание. Бромид состоит из октаэдров $OsBr_6$, соединенных общими ребрами.

О галогенидах осмия в степенях окисления +3 и +2 известно довольно мало. Это твердые вещества серого или черного цвета. Было показано [16], что соединение, которое получали термическим разложением $OsBr_4$ и ранее рассматривали как $OsBr_3$, на самом деле имеет состав Os_2OBr_6; известен также его аналог с хлором. Для рутения хорошо изучен $RuCl_3$, в безводном виде существующий в двух формах: при нагревании металлического Ru до 330 °С в СО и Cl_2 образуется темно-коричневая β-форма, которая при нагревании до температуры выше 450 °С в Cl_2 превращается в черную α-форму, изоморфную $CrCl_3$ (с. 353). Испарение раствора RuO_4 в соляной кислоте в потоке газообразного HCl приводит к образованию красного $RuCl_3 \cdot 3H_2O$; водные растворы содержат как $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$, так и хлорзамещенные комплексы; они легко гидролизуются и окисляются до Ru^{IV}. Если вероятно присутствие примесей из-за протекания этих реакций, можно провести обратное превращение в хлорид Ru^{III} путем повторных выпариваний досуха с концентрированной HCl. Это приводит к образованию однородного, хотя и недостаточно изученного продукта, который широко используется в качестве исходного вещества в химии рутения.

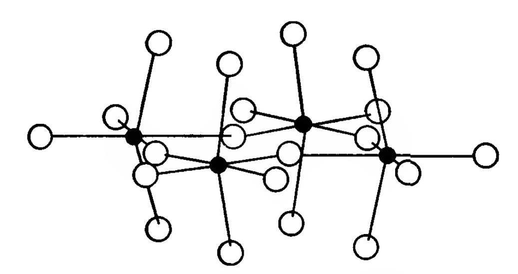


Рис. 25.3. Тетрамерные пентафториды Ru и Os $[M_4F_{20}]$. Структуры сходны со структурами пентафторидов Nb и Ta, но в большей степени искажены (см. рис. 22.4)

Легко получить все безводные галогениды железа в степенях окисления +3 и +2, кроме иодида железа(III). В последнем случае сочетание окислительных свойств Fe^{III} и восстановительных свойств I^- приводит к термодинамической неустойчивости. Однако его удалось получить [17] в миллиграммовых количествах при помощи следующей реакции, проведение которой требует тщательного удаления воздуха и влаги:

$$Fe(CO)_5 + I_2 \xrightarrow{\text{гексан}} \underset{\text{светло-красный раствор}}{Fe(CO)_4I_2} + CO$$

$$\xrightarrow[-20\,°C]{1/2I_2 + h\nu} \underset{\text{черный}}{\downarrow FeI_3} + 4CO$$

Другие безводные FeX_3 можно получить нагреванием простых веществ (хотя при получении $FeBr_3$ температура не должна превышать 200 °С, иначе образуется $FeBr_2$). Фторид, хлорид и бромид — вещества соответственно белого, темно-коричневого и красновато-коричневого цвета. Кристаллические твердые вещества содержат ионы Fe^{III} в октаэдрическом окружении галогенид-ионов; при сильном нагревании в вакууме они разлагаются на $FeX_2 + {}^1/_2X_2$. $FeCl_3$ возгоняется при температуре выше 300 °С; измерения давления пара показали, что в нем содержатся димеры Fe_2Cl_6, состоящие, подобно Al_2Cl_6, из двух тетраэдров, соединенных общим ребром. Трифторид умеренно растворим, а хлорид и бромид очень хорошо растворимы в воде; они кристаллизуются в виде белого $FeF_3 \cdot 4H_2O$ (при температуре выше 50 °С превращается в розовый тригидрат) [18], желто-коричневого $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и темно-зеленого $FeBr_3 \cdot 6H_2O$. Хлорид железа(III), по-видимому, наиболее широко используемый материал для травления, особое значение он имеет

для травления меди в процессе производства электрических печатных схем. В качестве коагулянта он также применяется для обработки воды (образует «гидроксид железа(III)», который захватывает органические частицы и суспензию твердых веществ) в тех случаях, когда нежелательно присутствие ионов SO_4^{2-}, более широко используемого сульфата железа(III).

Безводный дииодид железа можно легко получить из простых веществ, но остальные дигалогениды лучше получать пропусканием HX над нагретым железом. Белый (или светло-зеленый) дифторид обладает структурой рутила, бледно-желтый дихлорид — структурой $CdCl_2$ (основанной на КПУ анионов, с. 533), а желто-зеленый дибромид и серый дииодид имеют структуру CdI_2 (основанную на ГПУ анионов, с. 533); во всех случаях металл занимает октаэдрические позиции. Все дигалогениды железа растворимы в воде и образуют кристаллогидраты, которые также можно получить растворением металлического железа в водном растворе кислоты.

За исключением светло-зеленого $RuOF_4$ и оксохлоридов, о которых уже упоминалось, оксогалогениды в основном ограничиваются оксофторидами осмия [19] OsO_3F_2, OsO_2F_3, $OsOF_5$, $OsOF_4$; недавно был изучен OsO_2F_4 [20], который прежде принимали за $OsOF_6$. Соединения Os^{VIII} — твердые вещества оранжевого или красного цвета, для меньших степеней окисления окраска от желтой до зеленой. Типичный способ их получения состоит в действии различных фторирующих агентов на OsO_4, но они склонны к диспропорционированию, и их трудно получить в чистом виде.

25.3.4. Комплексные соединения [10, 11, 21–23]

Степень окисления VIII (d^0)

Маловероятно, что железо образует комплексы в степени окисления выше +3, а комплексы рутения в степенях окисления +8, +7 и +6 не столь многочисленны, как комплексы осмия. Комплексы Ru^{VIII} ограничиваются несколькими неустойчивыми (иногда взрывоопасными) аддуктами RuO_4 с аминами. «Перосматы» (с. 412) — это аддукты OsO_4, однако наиболее устойчивы из комплексов Os^{VIII} «осмиаматы» $[OsO_3N]^-$ (т. 1, с. 393). Бледно-желтые кристаллы $K[OsO_3N]$ получаются при обработке аммиаком растворов OsO_4 в водном KOH (т.е. перосматов). Соединение известно с 1847 г., но его правильная формула была определена А. Вернером только в 1901 г. Анион изоэлектронен с OsO_4, обладает искаженной тетраэдрической структурой (C_{3v}), а его ИК спектр дает значение $\nu_{Os-N} = 1023$ см$^{-1}$, что соответствует тройной связи $Os{\equiv}N$. Хлоро- и бромоводородная кислоты восстанавливают $K[OsO_3N]$ до красного $K_2[Os^{VI}NX_5]$.

Степень окисления VII (d^1)

Фториды и оксосоединения Ru^{VII} и Os^{VII} уже упоминались, а соли типа $(R_4N)[RuO_4]$, (R = *н*-пропил, *н*-бутил) служат удобными реагентами для окисления разнообразных органических веществ, когда нужно сохранить двойные или аллильные связи [24].

Степень окисления VI (d^2)

К числу наиболее важных представителей этого класса относятся осмиевые нитридокомплексы и комплексы «осмила». Красновато-фиолетовый $K_2[OsNCl_5]$, о котором говорилось выше, является продуктом восстановления осмиамата. Анион обладает искаженной структурой октаэдра с формальной тройной связью $Os{\equiv}N$ (0,161 нм) и выраженным «*транс*-влиянием» (с. 487–488), т.е. длина связи Os–Cl в *транс*-положении к Os–N намного больше, чем длина связи Os–Cl в *цис*-положении к Os–N (0,261 и 0,236 нм соответственно). В анионе $[OsNCl_5]^{2-}$ также проявляется «*транс*-эффект»: атом Cl напротив N более лабилен, чем другие, что приводит, например, к образованию $[Os^{VI}NCl_4]^-$ с квадратно-пирамидальной структурой, в которой азот занимает апикальное положение.

Комплексы осмила, среди которых осмат-ион $[Os^{VI}O_2(OH)_4]^{2-}$ можно рассматривать как первичный, — это диамагнитные комплексы, содержащие линейную группу O=Os=O и четыре других более удаленных донорных атома в экваториальной плоскости. То, что связи Os–O двойные (т.е. 1σ и 1π), очевидно из их длины (0,175 нм), близкой к 0,172 нм в OsO_4. Диамагнетизм в этом случае можно объяснить на основе метода МО (см. гл. 19), если допустить существование тетрагонального сжатия вдоль оси осмиловой группы (для определенности — ось z). В рамках этого подхода взаимодействие шести σ-орбиталей приводит к образованию молекулярных орбиталей, показанных на рис. 19.14 (с. 263). Тетрагональное сжатие приводит к расщеплению орбиталей t_{2g} и e_g^*, принадлежащих преимущественно металлу, как это показано слева на рис. (25.4,*б*). При этом образуются две трехцентровые π-связи: одна путем перекрывания

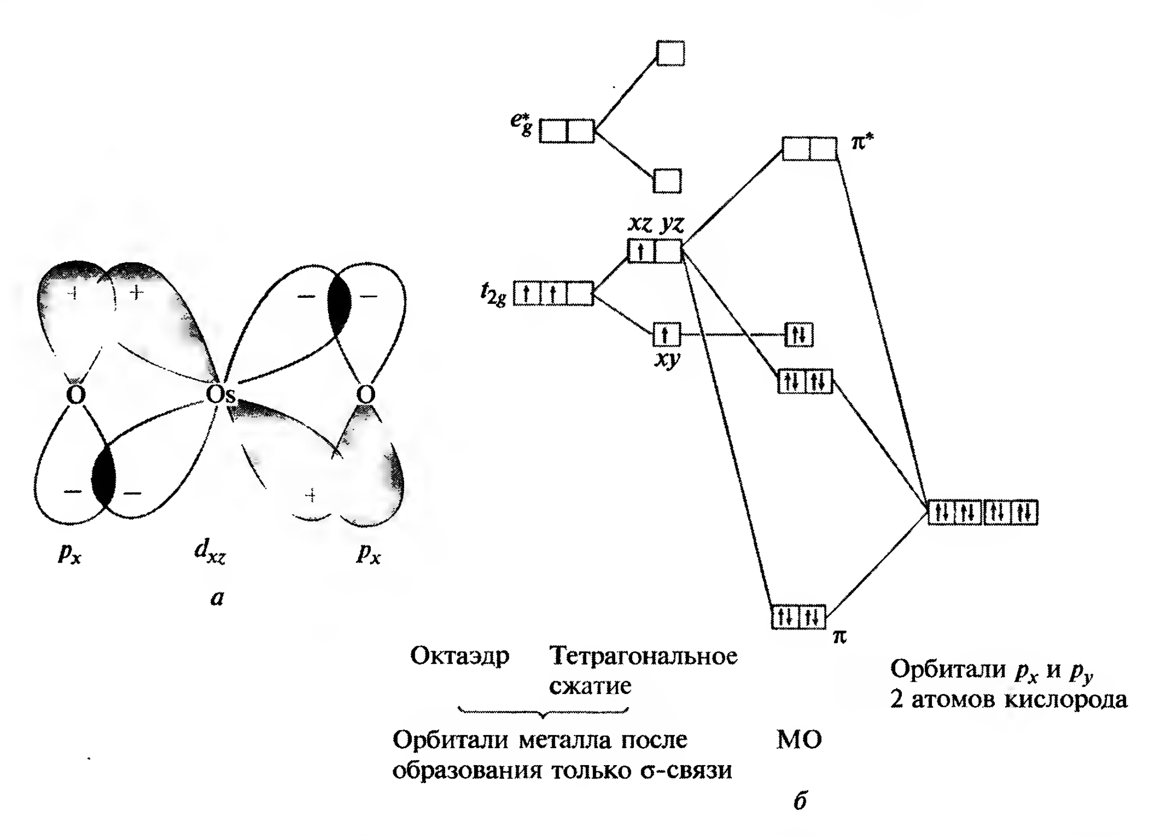


Рис. 25.4. Предложенный механизм π-связывания в комплексах осмила: *а* — трехцентровая π-связь, образуемая перекрыванием орбиталей p_x лиганда и d_{xz} металла (аналогичная связь образуется при перекрывании p_y- и d_{yz}-орбиталей); *б* — диаграмма МО (см. текст)

d_{xz}-орбитали металла и p_x-орбиталей двух атомов кислорода (рис. 25.4,*а*), а вторая — аналогично при перекрывании d_{yz}- и p_y-орбиталей. Каждое трехцентровое взаимодействие приводит к формированию связывающей, несвязывающей и разрыхляющей МО, как показано на рисунке. Орбиталь d_{xy} металла остается без изменений, в результате два *d*-электрона Os вынуждены спариваться на ней, поскольку другие свободные орбитали им недоступны.

Группа $\{Os^{VI}O_2\}^{2+}$ обладает формальным сходством с более известным ионом уранила $[UO_2]^{2+}$ и присутствует в ряде октаэдрических комплексов, в которых четыре экваториальные позиции заняты такими лигандами, как OH^-, галогениды, CN^-, $(C_2O_4)^{2-}$, NO_2^-, NH_3 и фталоцианин. Их получают из OsO_4 или осмата калия.

Известно также несколько похожих, но менее устойчивых соединений *транс*-диоксорутения(VI), например ярко-желтый $[RuO_2(O_2CCH_3)_2(py)_2]$ (с длиной связи Ru–O 0,1726 нм) [25].

Степень окисления V (d^3)

Для этой группы металлов в растворе данное состояние не очень устойчиво, среди немногих известных примеров можно назвать ионы $[MF_6]^-$ и $[OsCl_6]^-$. Однако оно очень хорошо изучено и устойчиво в многочисленных твердофазных оксидных системах (с. 412).

Степень окисления IV (d^4)

В обычных условиях это самое устойчивое состояние для осмия, особенно хорошо изучены комплексы $[OsX_6]^{2-}$ (X = F, Cl, Br, I). Известны также комплексы $[RuX_6]^{2-}$ (X = F, Cl, Br), но они легче восстанавливаются до Ru^{III}. Все ионы $[MX_6]^{2-}$ октаэдрические и низкоспиновые, с двумя неспаренными электронами. Интересны их магнитные свойства, они служат иллюстрацией ограничений в применении концепции «чисто спиновых» значений магнитных моментов для определения числа неспаренных электронов (см. дополнение 25.3).

При действии соляной кислоты на RuO_4 в присутствии KCl образуются темно-красные кристаллы со стехиометрией $K_2[RuCl_5(OH)]$, однако их диамагнетизм не согласуется с этой простой формулой. На самом деле это вещество имеет формулу $K_4[Cl_5Ru–O–RuCl_5]$ и представляет интерес в качестве одного из первых примеров применения

простого метода МО к линейной системе M–O–M (подобно более поздней трактовке группы осмила). Если ось Ru–O–Ru принять за ось z, а каждый Ru^{IV} рассматривать как октаэдрически координированный, то низкоспиновая конфигурация каждого иона Ru^{IV} $d^2_{xy}d^1_{xz}d^1_{yz}$. Диамагнетизм обусловлен двумя трехцентровыми π-связями, одна из которых формируется при перекрывании p_x-орбитали кислорода и двух d_{xz}-орбиталей ионов Ru, вторая — аналогично при перекрывании p_y- и d_{yz}-орбиталей (рис. 25.5). Подобное соединение с бромом не существует [26].

Рутений(IV) образует мало других интересных комплексов, однако осмий(IV) образует несколько сульфито-комплексов (например, $[Os(SO_3)_6]^{8-}$ и замещенные производные), а также ряд комплексов типа $[Os(bipy)Cl_4]$ и $[Os(diars)_2X_2]^{2+}$ (X = Cl, Br, I), где в роли донорных атомов выступают галогены и элементы 15-й группы. Аналоги двух последних комплексов для железа (с X = Cl, Br) получают окислением $[Fe(diars)_2X_2]^+$ концентрированной HNO_3. Это редкие примеры комплексов железа со степенью окисления выше +3. Галогенид-ионы находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу, а уменьшение магнитного момента при 293 K с ~3,6 μ_B (что можно было бы ожидать при $\lambda = -260\ см^{-1}$ у Fe^{IV} — см. дополнение 25.3) до 2,98 μ_B объясняется значительным тетрагональным искажением.

Степень окисления III (d^5)

Все комплексы рутения(III) и осмия(III) — октаэдрические и низкоспиновые с одним неспаренным электроном. В то же время комплексы железа(III) могут быть высоко- и низкоспиновыми, и, хотя октаэдрическая геометрия самая распространенная, обнаружены и другие типы координации. Однако в других отношениях наблюдаются закономерные изменения в пределах группы, причем Ru^{III} занимает промежуточное положение между Fe^{III} и Os^{III}. Для железа степень окисления +3 — одна из двух самых распространенных и ей отвечает обширная и достаточно простая химия катионов (хотя акваион $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ слишком легко гидролизуется, чтобы быть действительно типичным). Для рутения эта степень окисления изучена лучше всего, а $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$, который можно получить окислением двухвалентного иона (с. 424), был описан в виде тозилата $[Ru(H_2O)_6](tos)_3$ и в квасцах цезия (см. ниже). Однако для осмия состояние Os^{III} менее типично, легко происходит окисление, до Os^{IV} или даже в присутствии π-акцепторного лиганда типа CN^- восстановление до Os^{II}. Нет никаких данных о существовании простых акваионов осмия в этой и в других степенях окисления.

За исключением анионов типа иодида (см., однако, с. 413), которые склонны действовать как

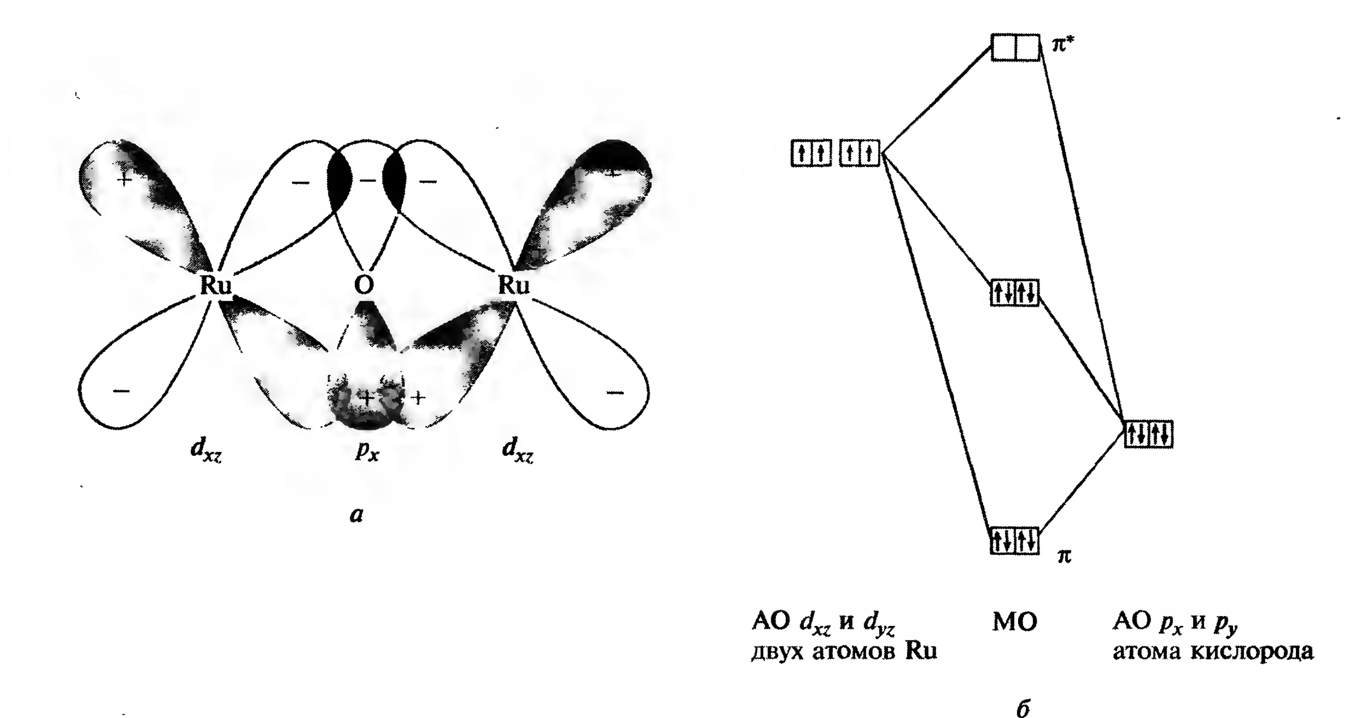


Рис. 25.5. π-Связывание в $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$: *а* — трехцентровая π-связь, образуемая перекрыванием орбиталей p_x кислорода и d_{xz} атомов рутения (аналогичная связь образуется при перекрывании p_y- и d_{yz}-орбиталей); *б* — диаграмма МО

Дополнение 25.3. Магнитные свойства низкоспиновых октаэдрических ионов d^4

Тот факт, что галогенидные лиганды вызывают спиновое спаривание, сам по себе может вызывать удивление, но это еще не все. Правильные октаэдрические комплексы Os^{IV} при комнатной температуре обладают магнитными моментами порядка 1,48 μ_B, и они быстро уменьшаются при снижении температуры. Даже магнитные моменты аналогичных комплексов Ru^{IV} (которые равны примерно 2,9 μ_B, что близко к «чисто спиновому моменту», соответствующему вкладу только углового момента двух неспаренных электронов) резко уменьшаются при снижении температуры. Во-первых, низкоспиновые конфигурации более обычны для переходных элементов второго и третьего рядов, но не первого ряда, и это объясняется а) большим зарядом ядер у более тяжелых элементов, сильнее притягивающих лиганды, так что один и тот же набор лигандов приводит к более сильному расщеплению *d*-орбиталей металла, и б) бóльшими размерами 4*d*-и 5*d*-орбиталей по сравнению с 3*d*-орбиталями, в результате чего межэлектронное отталкивание, которое препятствует спиновому спариванию, ниже в первом случае. Эти факторы объясняют, почему галогенидные комплексы Os^{IV} и Ru^{IV} низкоспиновые, но как объяснить температурную зависимость магнитных свойств? Причина в спин-орбитальном взаимодействии, которое можно наглядно представить в виде графика зависимости μ_e от $kT/|\lambda|$ (рис. А), где λ — константа спин-орбитального взаимодействия для определенного иона, характеризующая силу взаимодействия между векторами угловых моментов, связанных с S и L, а также величину расщепления основного терма иона (терм ^3T для низкоспинового d^4). Когда параметр $|\lambda|$ по величине сравним с kT, $\mu_e \approx 3{,}6\,\mu_B$, что представляет сумму чисто спинового момента (2,83 μ_B) и вклада орбитального углового момента. Так, Cr^{II} ($\lambda = -115 см^{-1}$) и Mn^{III} ($\lambda = -178 см^{-1}$) при комнатной температуре ($kT \approx 200 см^{-1}$) находятся на плоской части кривой и поэтому обладают магнитными моментами ~3,6 μ_B, которые начинают уменьшаться при значительно более низких температурах. С другой стороны, магнитные моменты Ru^{IV} ($\lambda = -700 см^{-1}$) и Os^{IV} ($\lambda \sim -2000 см^{-1}$) при комнатной температуре уже попадают на наклонную часть кривой и, таким образом, очень сильно зависят от температуры. В любом случае по мере приближения температуры к отметке 0 К и $\mu_e \to 0$, что соответствует противоположному направлению векторов L и S, а их магнитные моменты тем самым взаимно компенсируются.

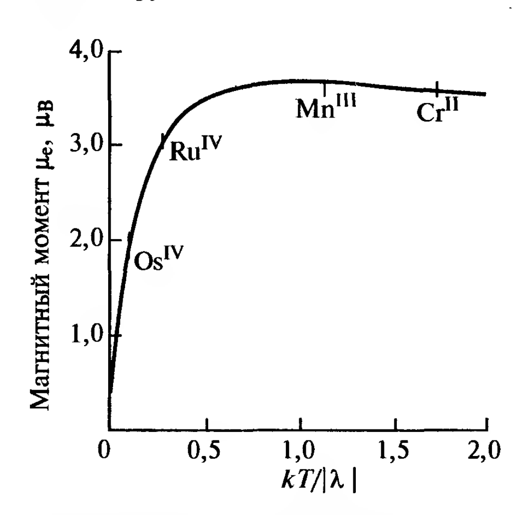


Рис. А. Зависимость магнитных моментов октаэдрических низкоспиновых ионов d^4 от температуры и константы спин-орбитального взаимодействия. (На графике отмечены значения μ_e при 300 К для отдельных ионов.)

Все конфигурации d^n с основными термами T приводят к более низким магнитным моментам для переходных элементов второго и третьего рядов по сравнению с первым и к существенной зависимости от температуры, но не настолько, как в случае низкоспиновых ионов d^4.

восстановители, железо(III) образует соли со всеми обычными анионами, и они кристаллизуются в виде бледно-розовых или бледно-фиолетовых гидратов. Предположительно они содержат катион $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, а в железных квасцах его присутствие установлено достоверно. Эти квасцы имеют состав $Fe_2(SO_4)_3M^I_2SO_4 \cdot 24H_2O$ и могут быть описаны формулой $[M^I(H_2O)_6][Fe^{III}(H_2O)_6][SO_4]_2$. Подобно аналогичным хромовым квасцам, они применяются как протрава при крашении. Сульфат — самая дешевая соль Fe^{III} и образует не менее шести различных кристаллогидратов (с 12, 10, 9, 7, 6 и 3 молекулами H_2O, причем наиболее распространен нонагидрат); он широко используется в качестве коагулянта при обработке не только питьевой воды, но также бытовых и промышленных сточных вод.

При кристаллизации этих кристаллогидратов из водных растворов важно поддерживать низкое значение pH (высокую кислотность), в противном случае начинается процесс гидролиза, и примеси желтого цвета загрязняют продукт. Аналогично,

14 2867

если соли снова растворяют в воде, растворы приобретают желтую или коричневую окраску. Процессы гидролиза сложны, а в присутствии анионов с заметной координирующей способностью происходит также вытеснение воды из координационной сферы железа. Однако в водных растворах таких солей, как перхлорат, важную роль играют следующие равновесия:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+ \qquad K = 10^{-3,05}$$

$$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H^+ \qquad K = 10^{-3,26}$$

а также $2[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4(OH)]_2^{4+} + 2H^+ + 2H_2O; \; K = 10^{-2,91}$

(Димер в третьем уравнении на самом деле имеет строение $[(H_2O)_4Fe(\mu\text{-}OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+}$, а слабо взаимодействующие спины электронов на двух ионах металла уменьшают магнитный момент, приходящийся на ион железа, до значения, которое ниже спинового момента для пяти неспаренных электронов).

Отсюда ясно, что соли Fe^{III}, растворенные в воде, образуют растворы с высокой кислотностью, а простой бледно-фиолетовый гексааквaион преобладает только в том случае, если добавлено дополнительное количество кислоты для достижения pH $\sim$ 0. При более высоких значениях pH раствор желтеет из-за появления упомянутых выше продуктов гидролиза, а если pH выше 2–3, происходит дальнейшая конденсация и начинается образование коллоидных гелей, и в конечном итоге образуется красновато-коричневый осадок гидратированного оксида железа(III) (см. с. 409–410).

Интересны цвета этих растворов. Железо(III), подобно марганцу(II), имеет конфигурацию d^5, и, следовательно, можно ожидать, что его спектры поглощения подобны и состоят из слабых полос запрещенных по спину переходов. Однако существенное различие ионов в том, что Fe^{III} несет дополнительный положительный заряд и соответственно обладает большей способностью поляризовать связанные лиганды, что приводит к интенсивному поглощению за счет переходов с переносом заряда при гораздо более низкой энергии, чем в соединениях Mn^{II}. В результате только гексааквaион отличается бледным окрашиванием, связанным с запрещенными по спину полосами в видимой части спектра, в то время как различные продукты гидролиза имеют полосы переноса заряда, края которых переместились из ультрафиолетовой в видимую область, порождая желтое окрашивание и заслоняя слабые *d–d*-полосы [28]. Даже в спектре гексааквaиона преобладает поглощение с переносом заряда в ближней УФ области и, следовательно, полный анализ *d–d*-спектра этого и других комплексов Fe^{III} невозможен.

Железо(III) образует разнообразные катионные, нейтральные и анионные комплексы; интересная особенность его координационной химии состоит в явно выраженном предпочтении (не наблюдаемом у Cr^{III}, во многих других отношениях сходного с ним) к O-донорным лигандам перед N-донорными. Амминные комплексы Fe^{III} неустойчивы и диссоциируют в воде; хелатные лиганды, такие как bipy и phen, которые вызывают спаривание спинов, образуют более устойчивые комплексы, но даже они менее устойчивы, чем их аналоги с Fe^{II}. Так, в то время как темно-красные водные растворы $[Fe(phen)_3]^{2+}$ очень устойчивы, темно-синие растворы $[Fe(phen)_3]^{3+}$ медленно приобретают окраску цвета хаки по мере образования полимерных гидроксокомплексов. Напротив, интенсивное окрашивание, возникающее при действии Fe^{III} на фенолы или енолы и используемое для качественной реакции на эти органические вещества, обусловлено образованием комплексов Fe–O. Добавление фосфорной кислоты к желтому водному раствору $FeCl_3$ приводит к его обесцвечиванию вследствие образования фосфатных комплексов $[Fe(PO_4)_3]^{6-}$ и $[Fe(HPO_4)_3]^{3-}$. Темно-красный $[Fe(acac)_3]$ и зеленый $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ — еще два примера комплексов с O-донорными лигандами, хотя последний, будучи очень устойчивым к диссоциации, чувствителен к свету из-за окисления оксалат-иона ионом Fe^{III} и разлагается на $Fe(C_2O_4)$ и CO_2.

Хорошо известны комплексы со смешанными O- и N-донорными лигандами, такими как edta и основания Шиффа, а $[Fe(edta)(H_2O)]^-$ и $[Fe(salen)Cl]$ служат примерами 7-координационной (пентагональная бипирамида) и 5-координационной (квадратная пирамида) геометрии соответственно.

Как и в случае Cr^{III}, известны частицы с кислородными мостиками и с магнитными моментами ниже «чисто спинового» значения (5,9 μ_B для высокоспинового Fe^{III}). У $[Fe(salen)]_2O$, например, магнитный момент равен 1,9 μ_B при 298 K и падает до 0,6 μ_B при 80 K, а взаимодействие между спинами электронов на двух ионах металла передается через мостик Fe–O–Fe, изогнутый под уг-

лом 140°. Однако трехъядерные основные карбоксилаты $[Fe_3O(O_2CR)_6L_3]^+$ полностью аналогичны соответствующим производным Cr^{III} (с. 361) [29].

Стабильность галогенидных комплексов заметно уменьшается от F^- к I^-. Комплексы с фтором достаточно устойчивы, и в водных растворах преобладают частицы $[Fe(H_2O)F_5]^{2-}$, тогда как выделение твердого вещества и сплавление с KHF_2 приводит к образованию $[FeF_6]^{3-}$. Комплексы с хлором заметно менее устойчивы, и в них чаще наблюдается тетраэдрическая, а не октаэдрическая координация[1)]. $[FeCl_4]^-$ можно выделить в виде солей желтого цвета с крупными катионами, такими как $[RN_4]^+$, из растворов в этаноле или концентрированной HCl. Известны также $[FeBr_4]^-$ и $[FeI_4]^-$, однако они легко восстанавливаются до Fe^{II} либо путем реакции внутреннего окисления–восстановления, либо при действии избытка лиганда [30].

Кроваво-красный цвет, получаемый при смешивании водных растворов Fe^{III} и SCN^- (хорошо известная качественная проба на Fe^{III}), в большей степени обусловлен присутствием иона $[Fe(H_2O)_5SCN]^{2+}$. Однако помимо него могут быть выделены простая соль $Fe(SCN)_3$ и соли комплексов $[Fe(SCN)_4]^-$ и $[Fe(SCN)_6]^{3-}$.

Высокоспиновая d^5-конфигурация у Fe^{III}, как и у Mn^{II}, не дает выигрыша за счет ЭСКП (с. 456) для какой-либо определенной геометрии. Некоторые примеры его способности к координации, отличной от октаэдрической, уже были упомянуты, а другие примеры приведены в табл. 25.3 (с. 408); диапазон значений КЧ от 3 до 8.

Дальнейшее сходство с Mn^{II} проявляется в том, что подавляющее большинство соединений Fe^{III} высокоспиновые. Только такие лиганды, как уже упомянутые bipy и phen, а также CN^-, которые занимают высокое положение в спектрохимическом ряду, могут вызывать спаривание спинов. Низкоспиновый $[Fe(CN)_6]^{3-}$, лучше всего известный в виде красных кристаллов калиевой соли, обычно получают окислением $[Fe(CN)_6]^{4-}$, например хлором. Следует отметить, что в $[Fe(CN)_6]^{3-}$ лиганды CN^- достаточно лабильны, что делает его ядовитым в отличие от кинетически более инертного $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Действие разбавленных кислот приводит к образованию $[Fe_5(H_2O)CN]^{2-}$, также известны и другие пентацианокомплексы.

Как правило, магнитные моменты комплексов Fe^{III} при комнатной температуре близки к 5,92 μ_B для высокоспиновых комплексов, и немного выше 2 μ_B (благодаря орбитальному вкладу) для низкоспиновых. Однако было обнаружено, что магнитные моменты ряда комплексов, полученных в 1931 г. Л. Камби, попадают в промежуток между этими двумя значениями. Речь идет о N,N-диалкилдитиокарбаматах железа(III) $[Fe(S_2CNR_2)_3]$, в которых лигандами служат

так что ион Fe^{III} октаэдрически окружен шестью атомами серы. Эти комплексы представляют хорошо изученные и описанные примеры переходов между высокоспиновой и низкоспиновой формами (т.е. спинового равновесия) (см. дополнение 25.5).

Рутений(III) образует широкий ряд галогенидных комплексов, из которых лучше всего описаны хлороаквакомплексы. Система $Ru^{III}/Cl^-/H_2O$ детально изучена, особенно ионообменными методами. Все ионы $[Ru(H_2O)_{6-n}Cl_n]^{(n-3)-}$ при значениях n от 6 до 0 были обнаружены в растворе, а некоторые из них выделены в виде солей в твердом состоянии. $K_3[RuF_6]$ можно получить из расплава $RuCl_3/KHF_2$. Сообщалось о нескольких комплексах с бромом, в том числе о димерном анионе $[Ru_2Br_9]^{3-}$, состоящем, подобно своему аналогу с хлором, из пары октаэдров с общей гранью. Однако комплексы с иодом неизвестны. Достаточно давно известен $[Os(CN)_6]^{3-}$, аналог Fe^{III}, и некоторые замещенные цианокомплексы Ru^{III}. Однако исходный $[Ru(CN)_6]^{3-}$ был выделен лишь недавно в виде ярко-желтой соли катиона $(Bu^n_4N)^+$ путем окисления раствора $[Ru(CN)_6]^{4-}$ в диметилформамиде воздухом [31]. Ru^{III} более склонен к образованию связей с N-донорными лигандами по сравнению с Fe^{III}; он образует амминные комплексы, в которых число лигандов NH_3 варьируется от 3 до 6 (дополняют координацию до октаэдрической обычно H_2O или галогенид-ионы), а также комплексы с лигандами bipy и phen. Обработка «$RuCl_3$» водным раствором аммиака на воздухе приводит к медленному образованию раствора интенсивного красного цвета (красный рутениевый), из которого можно выделить диамагнитное твердое вещество, по-видимому, состава

---

1) В соединении, которому ранее приписывали формулу $(pyH)_3[Fe_2Cl_9]$ с анионом, состоящим из пары октаэдров с общей гранью, на самом деле железо координировано тетраэдрически, и правильная формула $[(pyH)_3Cl][FeCl_4]_2$, см. [R. Shaviv, C.B. Lowe, J.A. Zora, C.B. Aakeröy, P.B. Hitchock, K.R. Seldon, R.L. Carlin, *Inorg. Chim. Acta*, **198–200**, 613–621 (1992)].

$[(NH_3)_5Ru^{III}–O–Ru^{IV}(NH_3)_4–O–Ru^{III}(NH_3)_5]^{6+}$

Его диамагнетизм можно объяснить π-перекрыванием, приводящим к образованию многоцентровых молекулярных орбиталей, практически таких же, как и в $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ (см. рис. 25.5). Это соединение устойчиво как в кислотах, так и в щелочах, а его кислый раствор можно использовать в качестве очень чувствительного индикатора на окислители, поскольку даже такой мягкий реактив, как хлорид железа(III), окисляет красный катион с зарядом 6+ до желтого парамагнитного катиона того же состава с зарядом 7+ (изменение уже заметно в растворах с содержанием Ru менее чем 10^{-4}%).

Получены также трехъядерные основные ацетаты $[Ru_3O(O_2CMe)_6L_3]^+$, очевидно того же состава, что и аналогичные соединения Fe^{III} и Cr^{III} (с. 361).

Для осмия галогенокомплексы не столь разнообразны, однако реакция уксусной кислоты (уксусного ангидрида) с $[OsCl_6]^{2-}$ приводит к образованию $Os_2(O_2CMe)_4Cl_2$ коричневого цвета, который в виде суспензии в безводном этаноле при обработке газообразным HX (X = Cl, Br) образует $[Os_2X_8]^{2-}$. Эти диамагнитные ионы примечательны присутствием тройной связи Os≡Os без мостиковых лигандов. Известен также $[Os_2Br_9]^{3-}$ с тройным мостиком [32].

Степень окисления II (d^6)

Это вторая из указанных выше характерных для железа степеней окисления, она также встречается у рутения, особенно в случае лигандов с донорными атомами из 15-й группы (вероятно, Ru^{II} образует больше нитрозильных комплексов, чем любой другой металл). Осмий(II) также образует значительное число комплексов, но обычно он более сильный восстановитель, чем Ru^{II}.

Железо(II) образует соли практически со всеми обычными анионами[1]. Их обычно получают в водном растворе либо из металла, либо восстановлением соответствующей соли Fe^{III}. В отсутствие других лигандов эти растворы содержат бледно-зеленый ион $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, который также присутствует в твердых веществах, таких как $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и хорошо известная «соль Мора» $(NH_4)_2SO_4FeSO_4 \cdot 6H_2O$, введенная в волюметрический анализ К.Ф. Мором в 1850-х гг.[2] Гидролиз практически не проявляется (в случае с Fe^{III} он приводит к образованию кислых растворов), а при добавлении к водному раствору CO_3^{2-} не происходит выделения CO_2, а лишь осаждается белый $FeCO_3$. Влажный осадок быстро окисляется на воздухе, однако в присутствии избытка CO_2 образуется слаборастворимый $Fe(HCO_3)_2$. Именно его присутствие в природных грунтовых водах, приводящее на воздухе к образованию $FeCO_3$ с последующим окислением до оксида железа(III), обусловливает характерный коричневый осадок, обнаруженный во многих ручьях.

Возможность окисления до Fe^{III} — определяющее свойство Fe^{II}, и большинство его солей неустойчиво по отношению к окислению на воздухе, хотя двойные сульфаты (например, упомянутая выше соль Мора) значительно устойчивее. Однако склонность Fe^{II} к окислению зависит от природы присоединенных лигандов и в водных растворах от pH. Так, твердый гидроксид и щелочные растворы очень легко окисляются, в то время как кислые растворы гораздо более устойчивы (см. дополнение 25.4).

Железо(II) образует комплексы с целым рядом лигандов. Как и следует ожидать для катиона с меньшим зарядом, они обычно менее устойчивы, чем комплексы Fe^{III}, однако у Fe^{II} в меньшей степени выражена несовместимость с N-донорными лигандами. Так, $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ известен, а его аналог с Fe^{III} — нет; с другой стороны, у Fe^{II} меньше комплексов с O-донорными лигандами, такими как ацетилацетонат и оксалат, и они менее устойчивы, чем у Fe^{III}. В высокоспиновых октаэдрических комплексах Fe^{II} основной терм свободного иона ^5D расщепляется кристаллическим полем на основной $^5T_{2g}$ и возбужденный ^5E_g термы. Для октаэдрической симметрии можно ожидать значение магнитного момента ~5,5 μ_B (т.е. 4,90 μ_B + орбитальный вклад), однако на практике искажение приводит к

[1] Исключением является NO_2^-, который мгновенно окисляет Fe^{II} до Fe^{III} с выделением NO. Неустойчивы также $Fe(BrO_3)_2$ и $Fe(IO_3)_2$.

[2] К.Ф. Мор (1806–1879) был профессором фармацевтики в университете Бонна. Среди его многочисленных изобретений можно назвать гидростатические весы для определения плотности жидкостей и твердых тел, бюретку, пружинный зажим, пробойник для пробок, а также применение так называемого холодильника Либиха. Он также предложил использовать сульфат аммония-железа(II) в качестве стандартного восстановителя и изобрел метод, получивший его имя, для титрования галогенидных растворов ионами серебра в присутствии хромата как индикатора; он предложил много полезных идей, касающихся использования титриметрических методов в основном для количественного анализа.

Дополнение 25.4. Окислительно-восстановительные пары Fe^{III}/Fe^{II}

Стандартные потенциалы восстановления для некоторых окислительно-восстановительных пар с участием железа приведены в табл. А. По ним можно судить о важной роли лигандов, участвующих в реакции (см. также данные табл. 25.8 по биологически важным белкам железа). Так, Fe^{III}, имея более высокий заряд по сравнению с Fe^{II}, стабилизируется (относительно) отрицательно заряженными лигандами, такими как анионы edta и производные 8-гидроксихинолина, в то время как для Fe^{II} благоприятны нейтральные лиганды, допускающие частичную делокализацию заряда на π-орбиталях (например, bipy и phen).

Таблица А. E° для некоторых пар Fe^{III}/Fe^{II} в кислом растворе при 25 °С

Fe^{III}		Fe^{II}	E°, В
$[Fe(phen)_3]^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons$	$[Fe(phen)_3]^{2+}$	1,12
$[Fe(bipy)_3]^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons$	$[Fe(bipy)_3]^{2+}$	0,96
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons$	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	0,77
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^-$	$\rightleftharpoons$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,36
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + e^-$	$\rightleftharpoons$	$[Fe(C_2O_4)_2]^{2-} + (C_2O_4)^{2-}$	0,02
$[Fe(edta)]^- + e^-$	$\rightleftharpoons$	$[Fe(edta)]^{2-}$	–0,12
$[Fe(quin)_3]^- + e^-$	$\rightleftharpoons$	$[Fe(quin)_2] + quin^-$ [a]	–0,30

[a] $quin^-$ = 5-метил-8-гидроксихинолинат

Значение E° для пары простых акваионов показывает, что $Fe^{II}(aq)$ термодинамически устойчив по отношению к водороду: это означает, что $Fe^{III}(aq)$ самопроизвольно восстанавливается газообразным водородом (см. т. 1, с. 407). Однако в обычных условиях важную роль играет не водород, а атмосферный кислород, и для процесса $^1/_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$ $E^\circ = 1{,}229$ В, т.е. кислород — достаточно сильный окислитель, чтобы сделать $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (и все остальные частицы в табл. А) неустойчивым к атмосферному кислороду. На практике окисление в кислых растворах протекает медленно, и при повышении pH потенциал для пары Fe^{III}/Fe^{II} остается практически постоянным до тех пор, пока раствор не станет щелочным и в осадок не выпадет водный Fe_2O_3 (для удобства будем рассматривать его как $Fe(OH)_3$). Однако в этот момент происходят существенные изменения, как это показано ниже.

Реальное значение потенциала E для окислительно-восстановительной пары описывается уравнением Нернста:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Fe^{II}]}{[Fe^{III}]}$$

где $E = E^\circ$, когда все активности равны единице. Однако после осаждения активности частиц железа далеки от единицы и определяются произведениями растворимости двух гидроксидов:

$$[Fe^{II}][OH^-]^2 \approx 10^{-14} \quad \text{и} \quad [Fe^{III}][OH^-]^3 \approx 10^{-36}$$

Поэтому при $[OH^-] = 1$ моль·л$^{-1}$ $\dfrac{[Fe^{II}]}{[Fe^{III}]} \approx 10^{22}$.

Следовательно, $E = 0{,}771 - 0{,}05916 \cdot \lg(10^{22}) = 0{,}771 - 1{,}301 = -0{,}530$ В.

Таким образом, если раствор становится щелочным, то знак E меняется на противоположный, и способность $Fe^{II}(aq)$ окисляться (т.е. его восстановительная способность) резко растет. Вот почему белые осадки $Fe(OH)_2$ и $FeCO_3$ так быстро темнеют из-за окисления на воздухе, а Fe^{II} в щелочных растворах восстанавливает нитраты до аммиака и соли меди(II) до металлической меди.

значениям в диапазоне 5,2–5,4 μ_B. Аналогично в электронном спектре ожидаемая единственная полоса, соответствующая переходу $^5E_g(t_{2g}^3e_g^3) \leftarrow {}^5T_{2g}(t_{2g}^4e_g^2)$, уширена или расщеплена. Помимо стереохимических искажений, спин-орбитальное взаимодействие и эффект Яна–Теллера в возбужденном состоянии (см. сноску на с. 354) способствуют уширению полосы, основная часть которой обычно расположена между 10 000 и 11 000 $см^{-1}$. *d–d*-Спектры низкоспинового Fe^{II} (изоэлектронного с Co^{III}) не так хорошо описаны, поскольку обычно они перекрываются поглощением с переносом заряда (с. 454).

Большинство комплексов Fe^{II} октаэдрические, хотя известны и другие варианты геометрии (табл. 25.3). Ионы $[FeX_4]^{2-}$ (X = Cl, Br, I, NCS) тетраэдрические. Единственная полоса поглощения в области 4000 $см^{-1}$, обусловленная переходом $^5T_2 \leftarrow {}^5E$, соответствует ожиданиям, однако магнитные моменты этих и других тетраэдрических комплексов находятся в интервале 5,0–5,4 μ_B и более высокие значения объяснить трудно.

Низкоспиновые октаэдрические комплексы образуются с такими лигандами, как bipy, phen и CN^-, а их устойчивость, вероятно, повышается благодаря симметричной конфигурации t_{2g}^6. $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ и $[Fe(phen)_3]^{2+}$ — устойчивые комплексы интенсивно-красного цвета, причем последний применяется в качестве окислительно-восстановительного индикатора (ферроин) благодаря резкому изменению цвета при добавлении к нему сильных окислителей:

$$\underset{\text{красный}}{[Fe(phen)_3]^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{голубой}}{[Fe(phen)_3]^{3+}} + e^-$$

Можно приготовить моно- и бисфенантролиновые комплексы, но оба они высокоспиновые. Кроме того, вследствие увеличения ЭСКП (с. 456), сопровождающего спаривание спинов ($^2/_5\Delta_o \rightarrow {}^{12}/_5\Delta_o$), добавление фенантролина к водному раствору Fe^{II} приводит к практически полному образованию трис-, а не моно- или бис-комплекса, даже несмотря на изначально большой избыток Fe^{II}. Из водных растворов сульфата железа(II) и избытка KCN можно закристаллизовать бледно-желтый $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$: очевидно, что это более удобный способ, чем традиционный метод сплавления азотсодержащих животных останков (шкуры, рога и т.п.) с железом и K_2CO_3. Анион гексацианоферрата(II) кинетически инертен и считается нетоксичным, но при добавлении разбавленных кислот выделяется HCN.

Добавление $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ к водному раствору Fe^{III} приводит к образованию интенсивно-синего осадка, берлинской лазури [32а]. Его рентгенограмма и мёссбауэровский спектр такие же, как у турнбулевой сини, получаемой при добавлении $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ к водному раствору Fe^{II}. Изменяя условия и соотношение реагентов, можно получить целый ряд таких веществ синего цвета с разными составами, часть из них представляет собой коллоидные системы, их описывают как растворимую берлинскую лазурь. Со времени их открытия в 1704 г. они применялись в качестве пигмента при производстве чернил и красок, а в 1840 г. их образование на сенсибилизированной бумаге использовали для изготовления светокопий. Оказалось, что все эти материалы имеют общую структуру, которая состоит из кубической решетки низкоспиновых ионов Fe^{II} и высокоспиновых ионов Fe^{III} с цианид-ионами, расположенными линейно вдоль ребер куба, и молекулами воды внутри куба. Интенсивная окраска обусловлена переносом заряда от Fe^{II} к Fe^{III}. К сожалению, детальное изучение осложняется трудностями, связанными с получением подходящих монокристаллов и воспроизводимых составов. Монокристаллы высокого качества, соответствующие формуле $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ (x = 14–16), можно получить медленной диффузией паров воды в раствор, содержащий ионы Fe^{III} и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в концентрированной HCl. У них та же основная решетка, но некоторые позиции Fe^{II} и CN^- заняты молекулами воды. Более грубые методы приводят к абсорбции ионов щелочного металла (особенно K^+) и образованию веществ состава $M^IFe^{II}Fe^{III}(CN)_6 \cdot xH_2O$. Тот же структурный мотив найден в $Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6$ и в практически белом легко окисляемом $K_2Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6$, причем у первого нет противокатионов, в то время как ионы K^+ последнего находятся во всех кубических ячейках. Однако эти два соединения не обладают такой интенсивной окраской, как берлинская лазурь, поскольку все атомы железа в них имеют одну степень окисления.

Можно заменить один лиганд CN^- в ионе гексацианоферрата(II) на H_2O, CO, NO_2^- и, самое главное, на NO^+. Нитропруссид-ион $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ можно получить действием 30% азотной кислоты на $[Fe(CN)_6]^{4-}$ или $[Fe(CN)_6]^{3-}$. То, что формально он содержит Fe^{II} и NO^+, а не Fe^{III} и NO, видно из его диамагнитных свойств, хотя исследование методом мёссбауэровской спектроскопии указывает на значительную π-делокализацию заряда с орбиталей t_{2g} иона Fe^{II} на нитрозил- и циано-группы. Красный цвет $[Fe(CN)_5(NOS)]^{4-}$, получаемый при добавлении сульфид-ионов, служит стандартной качественной пробой на серу. Еще одна качественная реакция с применением нитрозила железа —

реакция образования бурого кольца (проба на NO_3^-), в которой используется сульфат железа(II) и концентрированная H_2SO_4; при этом образуется NO. Бурый цвет, связанный с поглощением с переносом заряда, очевидно, обусловлен катионным нитрозильным комплексом железа с магнитным моментом ~3,9 μ_B; поэтому его формулу записывают как: $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$, в этом комплексе формальную степень окисления железа можно считать равной +1.

Красную и черную соли Руссена, $K_2[Fe_2(NO)_4S_2]$ и $K[Fe_4(NO)_7S_3]$ соответственно, получают действием NO на Fe^{II} в присутствии S^{2-}. Интересна их структура. В обоих случаях атомы железа имеют псевдотетраэдрическую координацию (рис. 25.6), и хотя значение формальной степени окисления весьма сомнительно, диамагнетизм комплексов и достаточно небольшие расстояния Fe–Fe указывают на некоторое прямое взаимодействие металл–металл. Черная соль $[NEt_4]^+$ в ацетонитриле была обратимо восстановлена электрохимически [33] до $[Fe_4(NO)_7S_3]^{n-}$ (n = 1–4), соединения с n = 2 и 3 были выделены, показано, что они сохраняют практически ту же структуру, хотя и несколько расширенную из-за дополнительного заряда.

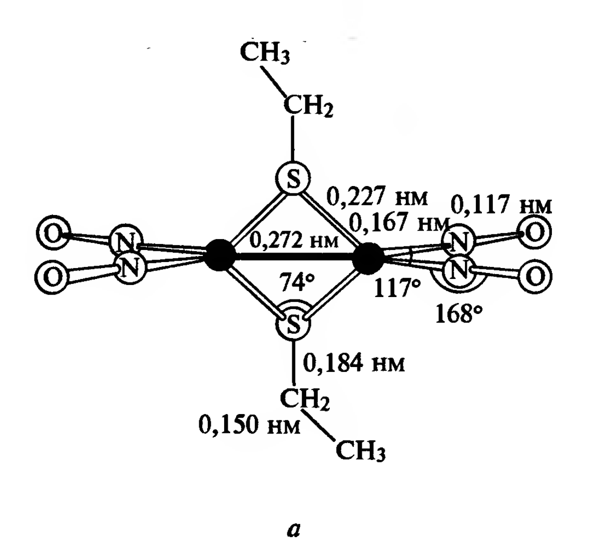
Эти и родственные им нитрозильные производные железа вызывают значительный интерес благодаря своей биологической активности [34]. Нитропруссид вызывает мышечное расслабление и поэтому используется как средство для контроля кровяного давления. Черная соль Руссена обладает антибактериальными свойствами в условиях, в которых производятся пищевые продукты, в то время как присутствие некоторых производных красных сложных эфиров способствует активности ряда канцерогенов из окружающей среды.

Кроме высокоспиновых октаэдрических комплексов с магнитными моментами более 5 μ_B и диамагнитных низкоспиновых октаэдрических комплексов, Fe^{II} в ряде соединений демонстрирует переходы между высокоспиновым и низкоспиновым состояниями (см. дополнение 25.5). Выше уже отмечалось, что переход от высокоспинового к низкоспиновому комплексу осуществляется в реакции

$$[Fe(phen)_2(H_2O)_2]^{2+} \longrightarrow [Fe(phen)_3]^{2+}$$

Поэтому неудивительно, что спиновые переходы были обнаружены в комплексах $[Fe(phen)_2X_2]$ (X = NCS, NCSe) и их аналогах с бипиридилом. Очевидно, что они расположены как раз на границе со стороны сильного поля вблизи перехода, поскольку при температурах ниже –125 °C соединения практически диамагнитны (там, где наблюдается парамагнетизм, его, вероятно, следует объяснять наличием примесей), в то время как при температуре между –125 °C и –75 °C (в зависимости от соединения) магнитный момент совершенно неожиданно возрастает до значения более 5 μ_B. Переход в этом и других комплексах Fe^{II} подтверждается методами электронной и мёссбауэровской спектроскопии.

За исключением соединений типа $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$, имеющих структуру квадратной пирамиды, поскольку шестая координинационная позиция стереохимически блокирована, соединения Ru^{II} (а также Os^{II}) октаэдрические и диамагнитные. $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$



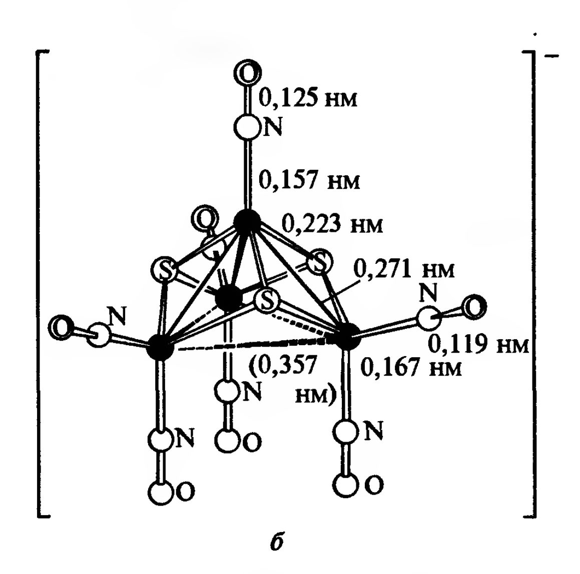


Рис. 25.6. Структура солей Руссена: *а* — этиловый эфир $[Fe(NO)_2SEt]_2$ красной соли с псевдотетраэдрической координацией каждого атома железа (Fe–Fe = 0,272 нм); *б* — анион черной соли $Cs[Fe_4(NO)_7S_3] \cdot H_2O$: пирамида из 4 атомов Fe с атомами S над каждой из ее трех негоризонтальных граней ($Fe_{верш} \cdots Fe_{осн}$ = 0,271 нм, $Fe_{осн} \cdots Fe_{осн}$ = 0,357 нм). (Анион можно также рассматривать как цикл Fe_3S_3 с конформацией «кресло».) Следует отметить, что даже короткие расстояния Fe–Fe заметно больше, чем длина «одинарной связи» Fe–Fe, равная ~0,250 нм

можно приготовить в водном растворе электролитическим восстановлением $[Ru(H_2O)Cl_5]^{2-}$ с использованием системы Pt/H_2, и, хотя он легко окисляется до Ru^{III} (с. 416), он был выделен и описан в виде розового $[Ru(H_2O)_6](tos)_2$ и сульфатов $M_2[Ru(H_2O)_6](SO_4)_2$ (M = Rb, NH_4). Известны также цианокомплексы $[Ru(CN)_6]^{4-}$ и $[Ru(CN)_5NO]^{2-}$, аналогичные подобным комплексам железа, но наиболее примечательны из соединений Ru^{II}, несомненно, его комплексы с лигандами, содержащими в качестве доноров атомы элементов 15-й группы, такие как аммины и нитрозилы.

$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ и соответствующие трис-хелатные комплексы с en, bipy, phen и т.д. получают из «$RuCl_3$», используя порошок Zn в качестве восстановителя. Гексаammин представляет собой сильный восстановитель, а $[Ru(bipy)_3]^{2+}$, хотя термически очень устойчив, способен к фотохимическому возбуждению, включающему переход электрона с молекулярной орбитали, относящейся преимущественно к металлу, на одну из орбиталей, относящихся преимущественно к лиганду, после чего становится возможным окисление комплекса. Ряд подобных комплексов с замещенными бипиридильными лигандами люминесцируют в видимом свете [39]; прилагаются значительные усилия для получения подходящих производных, которые можно использовать в качестве катализаторов фотолитического разложения воды с перспективой превращения солнечной энергии в водородное топливо.

$$2[Ru(L\text{-}L)_3]^{2+} + 2H^+ \longrightarrow 2[Ru(L\text{-}L)_3]^{3+} + H_2$$

$$\text{затем } 2[Ru(L\text{-}L)_3]^{3+} + 2OH^- \longrightarrow 2[Ru(L\text{-}L)_3]^{2+} + H_2O + {}^1/_2O_2$$

$$\text{т.е. } H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \longrightarrow H_2 + {}^1/_2O_2$$

Производное пентаammина $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ было первым полученным комплексом, содержащим диазот. Он был синтезирован в 1965 г. восстановлением водного раствора $RuCl_3$ с помощью N_2H_4 (т. 1, с. 389). Комплекс содержит линейную группу Ru–N–N ($\nu_{(N-N)} = 2140$ см$^{-1}$). Известно также двухъядерное производное $[(NH_3)_5Ru\text{–}N\text{–}N\text{–}Ru(NH_3)_5]^{4+}$ с линейным мостиком Ru–N–N–Ru ($\nu_{(N-N)} = 2100$ см$^{-1}$ по сравнению с 2331 см$^{-1}$ для N_2). (О значении комплексов, содержащих N_2, более подробно см. с. 366 и т. 1, с. 389).

Нитрозильный комплекс $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$, получаемый действием HNO_2 на $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$, изоэлектронен с $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ и служит типичным представителем целого ряда нитрозилов Ru^{II} [11, 21]. Для их приготовления используют такие реактивы, как HNO_3 и NO_2^-. Все они представляют собой мононитрозилы. Очевидно, одного лиганда NO достаточно, чтобы соответствовать π-донорной способности Ru^{II}. Для группы RuNO характерно небольшое расстояние Ru–N (в интервале 0,171–0,176 нм) и полоса валентных колебаний $\nu_{(N-O)}$ в диапазоне 1930–1845 см$^{-1}$, что соответствует формуле $Ru^{II}{=}N^+{=}O$. Другие лиганды, приводящие к октаэдрической координации, включают галогениды, О-донорные анионы и нейтральные лиганды, в основном с донорными атомами из 15-й группы.

Устойчивость нитрозильных комплексов рутения представляет практическую проблему при переработке отходов АЭС. ^{106}Ru — основной продукт деления урана и плутония, он испускает β^-- и γ-излучение с периодом полураспада ~1 год (374 сут). Переработка отходов АЭС зависит в большой степени от успешности селективной экстракции из азотнокислой среды с использованием три-*н*-бутилфосфата (ТБФ) в качестве растворителя (с. 578). При этом уран и плутоний переходят в органическую фазу, в то время как продукты распада, такие как Cs, Sr и лантаниды, остаются в водной фазе. К сожалению, этим способом Ru не так эффективно удаляется из U и Pu, как остальные примеси. Причина в связывании ТБФ с устойчивыми нитрозильными комплексами рутения, образующимися в этих условиях. В результате рутений способен значительно растворяться в органической фазе, что делает необходимым повторение нескольких циклов экстракции для его отделения.

Осмий(II) не образует гексааквакомплексов, а $[Os(NH_3)_6]^{2+}$, который может присутствовать в растворах калия в жидком NH_3, также неустойчив. Известны $[Os(NH_3)_5N_2]^{2+}$ и другие комплексы с диазотом, но только лиганды с хорошими π-акцепторными свойствами, такие как CN^-, bipy, phen, фосфины и арсины, действительно стабилизируют Os^{II}, и их комплексы подобны аналогичным комплексам Ru^{II}.

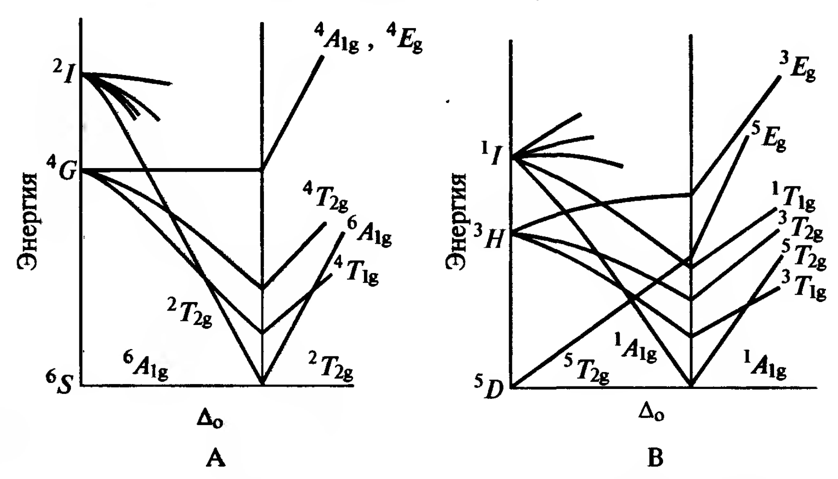
Соединения рутения со смешанной валентностью [40]

Рутений образует больше двухъядерных соединений, в которых металл обладает смешанными степенями окисления (или находится в нецелочисленной степени окисления), чем любой другой элемент.

Нагревание $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ в уксусной кислоте/уксусном ангидриде с обратным холодильником при-

Дополнение 25.5. Спиновые равновесия [35–38]

Из-за того что d-орбитали металла в октаэдрическом комплексе расщепляются на уровни t_{2g} и e^*_g (с. 263), каждая из конфигураций d^4–d^7 может существовать либо в высокоспиновой, либо в низкоспиновой форме в зависимости от соотношения между энергией (P), необходимой для спаривания спинов, и параметром расщепления кристаллическим полем (Δ_o или $10Dq$). Это можно проиллюстрировать при помощи диаграмм энергетических уровней для ионов d^5 и d^6, в каждом их этих случаев при достижении критического значения Δ_o (точка перехода) основные термы высоко- и низкоспиновых конфигураций ($^6A_{1g}$ и $^2T_{2g}$ соответственно для d^5, $^5T_{2g}$ и $^1A_{1g}$ для d^6) становятся равны. Вблизи точки перехода оба терма термически возможны, и можно рассмотреть больцмановское распределение молекул между двумя состояниями.



Диаграммы энергетических уровней для ионов d^5 (A) и d^6 (B)

Это простое объяснение хорошо соответствует разнообразным дитиокарбаматным комплексам железа(III), магнитные моменты которых растут постепенно от значения ~2,3 μ_B (что отвечает низкоспиновому d^5) при очень низких температурах до значения более 4 μ_B (что отвечает приблизительно равной заселенности обоих состояний) при температуре выше комнатной.

Однако освобождение e^*_g-орбиталей при изменении конфигурации с высокоспиновой на низкоспиновую вызывает уменьшение расстояний металл — лиганд с соответствующим увеличением Δ_o. Такая ситуация не соответствует точке перехода, поскольку две изомерные конфигурации занимают разное положение на оси Δ_o. В растворах переход одного изомера в другой обычно происходит легко, и равновесие быстро устанавливается. С другой стороны, в твердых веществах молекулы связаны между собой посредством колебаний решетки, и переход одного изомера в другой часто сопровождается изменением фазы. В качестве примера можно привести соединение железа(II) $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$, в котором изменение магнитного момента слишком резкое, чтобы его можно было объяснить простым больцмановским распределением между термически доступными спиновыми состояниями.

Спиновые равновесия исследовались с помощью магнитных измерений, рентгенографических методов, ЭПР, колебательной, электронной и мёссбауэровской спектроскопии и ЯМР, а также в условиях высокого давления. Помимо интереса, который они вызывают сами по себе, они еще важны с точки зрения биологии, поскольку при насыщении гемоглобина кислородом происходит изменение спина (с. 420). С точки зрения геологии интересно, что высокоспиновое железо(II) в минералах типа оливина (т. 1, с. 327) становится низкоспиновым в условиях высокого давления в земной мантии. Поскольку некоторые спиновые переходы могут быть индуцированы оптическим способом, возможно использование подобных материалов в качестве оптических запоминающих сред.

водит к образованию коричневого $[Ru_2(O_2CCH_3)_4]Cl$ (ср. с Os, с. 420), в котором атомы металла связаны четырьмя ацетатными мостиками таким же образом, как и в карбоксилатах Cr^{II} и Mo^{II} (с. 364). В этом и в аналогичных карбоксилатах расстояние Ru=Ru составляет 0,224–0,230 нм, а магнитные моменты указывают на наличие трех неспаренных электронов. Это можно объяснить, предположив, что орбитали π^* и δ^* (см. рис. 23.14) достаточно близки по энергии для образования конфигурации $\pi^{*2}\delta^*$ [41]. Обработка $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ концентрированной HCl приводит к образованию интенсивно окрашенной рутениевой сини $[(NH_3)_5Ru(\mu\text{-}Cl)_3Ru(NH_3)_5]^{2+}$ (расстояние Ru–Ru 0,2753 нм). Во всех этих случаях атомы металла неразличимы, и им приписывается степень окисления 2,5.

Ион Кройца–Таубе $[(NH_3)_5Ru\{N(CH{=}CH)_2N\}Ru\cdot(NH_3)_5]^{5+}$ более ярко проявляет окислительно-восстановительные свойства и образует частицы с зарядами 4+ и 6+. Большой интерес вызывает способность пиразинового мостика способствовать переносу электронов. Различные спектроскопические исследования подтверждают точку зрения, согласно которой низкоэнергетическое туннелирова-

ние электрона через мостик делокализует заряд, делая симметричным ион с зарядом 5+. Другие комплексы, такие как анион $[(CN)_5Ru^{II}(\mu\text{-}CN)Ru^{III}\cdot(CN)_5]^-$, асимметричны и, возможно, найдут применение в лазерной технологии [42].

Более низкие степени окисления

За редким исключением, таким как $[Fe(bipy)_3]^0$, степени окисления ниже +2 представлены только карбонилами, фосфинами и их производными. Они рассмотрены вместе с другими металлоорганическими соединениями в разделе 25.3.6.

25.3.5. Биохимия железа [43–45]

Железо имеет самое важное значение среди переходных элементов, оно входит в состав живых организмов и является жизненно важным как для растений, так и животных. Хорошо известно, что растения плохо растут на почвах, которые бедны железом либо настолько щелочные, что железо становится слишком малорастворимым и недоступным для растений. Существуют очень эффективные биологические механизмы, контролирующие поступление и транспорт железа и обеспечивающие его необходимую концентрацию. В теле взрослого человека содержится ~4 г железа (т.е. ~0,005% веса тела), из них ~3 г в форме гемоглобина. Этот уровень поддерживается потреблением лишь 1 мг железа в день — замечательный пример экономного использования.

Белки, в состав которых входит железо, выполняют две основные функции:

а) перенос и хранение кислорода;
б) перенос электронов.

Вспомогательные функции по отношению к данным белкам выполняют белки, которые переносят и хранят само железо. Все эти белки удобно классифицировать в соответствии с тем, содержат ли они гем; наиболее важные классы белков приведены в табл. 25.7.

Гемоглобин и миоглобин

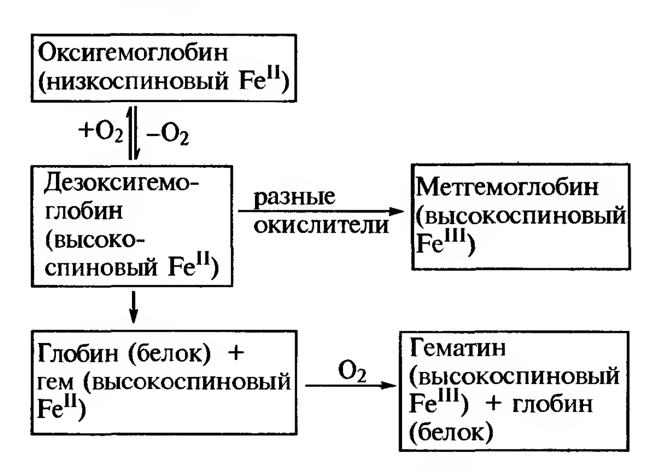
Гемоглобин — это белок, который переносит кислород (см. т. 1, с. 127) в красных кровяных клетках (эритроцитах) и придает им окраску. В его биологические функции входит перенос O_2 в артериальной крови от легких к мышцам, где кислород передается неподвижному миоглобину и там хранится до тех пор, пока не потребуется для выработки энергии в процессе метаболического окисления глюкозы. Здесь гемоглобин забирает CO_2, являю-

Таблица 25.7. Железосодержащие белки

Название	Донорные атомы, стереохимия Fe	Функция	Источник	Приблизительная мол. масса	Число атомов Fe
		Гемовые белки			
Гемоглобин	5N, квадратная пирамида	Транспорт O_2	Животные	64 500	4
Миоглобин	5N, квадратная пирамида	Хранение O_2	Животные	17 800	1
Цитохромы	5N + S, октаэдр	Перенос электронов	Бактерии, растения, животные	12 400	4
		Негемовые белки (NHIP)			
Трансферрин		Транспорт Fe	Животные	80 000	2
Ферритин		Хранение Fe	Животные	460 000	20% Fe
Ферредоксины	4S, искаженный тетраэдр	Перенос электронов	Бактерии, растения, животные	6000–12 000	2–8
Рубредоксины	4S, искаженный тетраэдр	Перенос электронов	Бактерии	6000	1
«MoFe-белок»		Связывание азота (см. с. 366)	В нитрогеназе	220 000–240 000	24–36
«Fe-белок»	4S, искаженный тетраэдр			60 000	4

щийся продуктом окисления глюкозы, и переносит его в потоке венозной крови к легким[1]).

В гемоглобине, который не переносит молекулу O_2 (и поэтому называется дезоксигемоглобин или восстановленный гемоглобин), железо присутствует в форме высокоспинового Fe^{II}, а обратимое присоединение O_2 (с образованием оксигемоглобина) переводит его в диамагнитную низкоспиновую конфигурацию Fe^{II}, не изменяя степени окисления металла. Это тем более примечательно, что при удалении глобина обработкой HCl с ацетоном выделенный гем в воде абсолютно теряет способность переносить O_2, и вместо этого окисляется на воздухе до гематина, в котором железо находится в форме высокоспинового Fe^{III}.



Ключ к объяснению этого явления лежит а) в наблюдении, что в общем случае ионный радиус Fe^{II} (в данном случае также и Fe^{III}) уменьшается приблизительно на 20% при изменении конфигурации с высокоспиновой на низкоспиновую (см. табл. 25.1) и б) в структуре гемоглобина.

В настоящее время в результате многочисленных исследований о структуре гемоглобина известно достаточно, чтобы в общих чертах объяснить принцип его действия. Он состоит из четырех субъединиц, каждая из которых включает белок (глобин) в форме сложенной спирали, соединенный с одной железосодержащей группой (гемом). Присутствуют белки двух типов; первый обозначаемый как α, состоит из 141 аминокислотного остатка, другой — β — из 146 остатков. Полярные группы каждого белка находятся на внешней стороне структуры, а внутренняя ее часть гидрофобна. Гемовая группа находится в протеиновом «кармане», т.е. в гидрофобном окружении. Внутри гема железо связано с четырьмя атомами азота плоской группы, известной как протопорфирин IX (PIX). В случае дезоксигемоглобина высокоспиновый Fe^{II} слишком велик, чтобы легко поместиться в полости порфиринового кольца, поэтому он располагается на расстоянии 0,055 нм над кольцом, которое, в свою очередь, слегка изгибается и принимает форму купола, чтобы лучше разместить Fe^{II}. Пятое координационное место (вне кольца) занято имидазольным атомом азота, принадлежащим ближайшему остатку гистидина (так называемый *проксимальный* гистидин) из глобина (рис. 25.7). Свободная шестая позиция (под кольцом) по существу остается незанятой, «зарезервированной» для O_2, но с другим отдаленным (*периферическим*) гистидином, ограничивающим доступ. Это так называемая «возбужденная» (дезоксиТ) форма, в которой четыре субъединицы дезоксигемоглобина удерживаются вместе в приблизительно тетраэдрическом расположении электростатическими «солевыми мостиками» $-NH_3^+ \cdots \bar{O}OC$.

Для того чтобы O_2 смог связаться с гемом, периферийный гистидин должен отойти в сторону, но как только O_2 присоединяется, он возвращается обратно и образует водородную связь с O_2. Fe^{II} становится низкоспиновым, а оксиТ-форма, все еще изогнутая, снимает напряжение и превращается в плоскую оксиR-форму, поскольку теперь меньший по размеру Fe^{II} помещается в кольце, которое снова становится плоским. Когда это происходит с одной из четырех субъединиц дезоксигемоглобина, движение иона железа и соединенных с ним остатков гистидина передается по протеиновым цепочкам к другим субъединицам. Это приводит к вращению и линейному движению одной пары αβ относительно другой, что превращает три другие субъединицы в дезоксиR-форму, значительно увеличивая их сродство к O_2. Таким образом, присоединение одной молекулы O_2 к гемоглобину значительно увеличивает его сродство к кислороду.

И наоборот, по мере удаления O_2 из оксигемоглобина происходят обратные конформационные изменения и последовательно уменьшается его сродство к кислороду. Это так называемый *кооперативный эффект*, а его физиологическое значение заключается в том, что он способствует эффективной передаче кислорода от оксигемоглобина к миоглобину. Суть в том, что у миоглобина есть только один гем, и его грубо можно рассматривать как одну субъединицу гемоглобина. Соот-

[1]) Артериальная кровь человека может поглощать в 50 раз больше кислорода, чем вода, а венозная кровь — в 20 раз больше CO_2, чем вода.

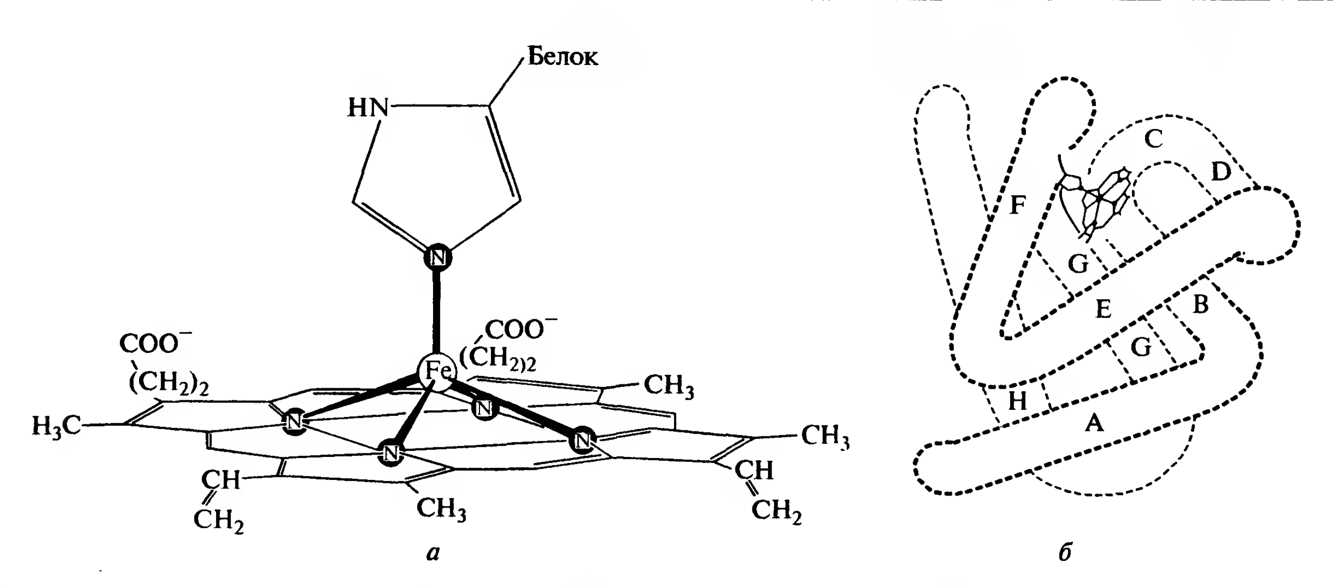


Рис. 25.7. Гемоглобин. *а* — Гем, состоящий из плоской молекулы протопорфирина IX и атома железа; показано его присоединение к глобину через атома азота имидазольного остатка, который завершает квадратно-пирамидальную координацию Fe^{II}. *б* — Схематичное изображение миоглобина, гем находится в «кармане», образованном «сложенной» молекулой белка. Цепочка глобина на самом деле состоит из 8 секций спирали, обозначаемых буквами от А до Н, гем расположен между секциями Е и F. Четыре субъединицы гемоглобина устроены аналогичным образом

ветственно в нем не может проявляться кооперативный эффект, и при низких парциальных давлениях кислорода он обладает бóльшим сродством к кислороду, чем гемоглобин. Это видно из рис. 25.8: в то время как гемоглобин фактически насыщается O_2 в легких, его сродство к O_2 из-за низкого парциального давления кислорода в мышечной ткани падает гораздо быстрее, чем у миоглобина, в результате происходит перенос кислорода. На самом деле в реальности процесс еще более эффективен, поскольку сродство гемоглобина к кислороду уменьшается при снижении pH (это явление называется эффектом Бора, и оно достаточно сложным образом проявляется при действии pH на солевые мостики, удерживающие вместе субъединицы). Поскольку CO_2, высвобождаемый в мышечной ткани, понижает pH, он тем самым способствует переносу кислорода из оксигемоглобина, и чем выше мышечная активность, тем больше выделение CO_2 способствует удовлетворению повышенной потребности в кислороде. Избыток CO_2 затем удаляется из тканей, в основном в форме растворимых ионов HCO_3^-. Их образованию способствуют протеиновые цепочки дезоксигемоглобина, которые действуют как буфер и забирают выделяющиеся протоны.

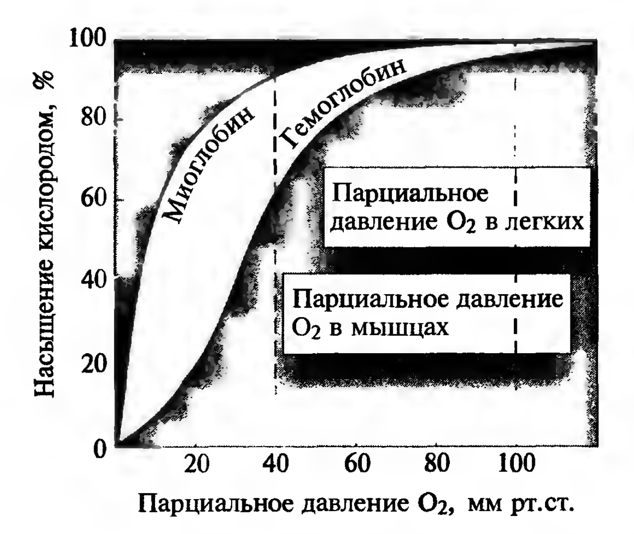


Рис. 25.8. Кривые диссоциации кислорода для гемоглобина и миоглобина, показывающие эффективную способность гемоглобина к абсорбции O_2 в легких с последующей его транспортировкой к миоглобину в мышечной ткани

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$

Важен способ связывания O_2 с Fe. В оксигемоглобине водородная связь с периферийным гистидином поворачивает молекулу O_2 и образуется угол Fe–O–O, равный ~120°. Такая геометрия (препятствующая образованию мостиков Fe–O–Fe или Fe–O_2–Fe, которые, как полагают, служат промежуточными формами в реакции окисления $Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$) наряду с гидрофобным окружением, ингибирующим перенос электрона, препятствует окислению Fe^{II}, которое разрушило бы гемоглобин.

Отравляющее действие молекул типа CO и PF_3 (т. 1, с. 463) обусловлено просто их способностью обратимо связываться с гемом тем же способом, что и O_2, но значительно более прочно, тем самым они препятствуют переносу кислорода. Цианид-ион

CN^- может также вытеснять O_2 из оксигемоглобина, однако его значительно более высокая токсичность в малых концентрациях обусловлена не этим, а его влиянием на функционирование цитохрома *a*.

Цитохромы [46]

Гемовая группа, очевидно, относится к наиболее эффективным результатам эволюции, поскольку она присутствует не только в веществах-переносчиках кислорода, но также и в переносчиках электронов типа цитохромов, которые широко распространены в природе. Выделяют три основных типа цитохромов — *a*, *b* и *c*, представители каждого типа обозначаются индексами; они играют роль промежуточных соединений в метаболическом окислении глюкозы молекулярным кислородом. Железо гемовой группы присоединяется к ассоциированному белку через атом N имидазола так же, как и в гемоглобине и миоглобине. В большинстве цитохромов *a* и *b* шестая координационная позиция железа также занята атомом азота имидазола, но в цитохромах типа *c* и в некоторых цитохромах типа *b* она занята прочно связанным атомом S остатка метионина, что делает эти цитохромы инертными не только по отношению к кислороду, но и к ядам, влияюшим на переносчиков кислорода. Перенос электрона осуществляется постадийно, причем на каждой стадии степень окисления железа, которое обычно находится в низкоспиновой конфигурации, колеблется между +2 и +3. Поскольку цитохромы участвуют в процессе в порядке *b*, *c*, *a*, восстановительный потенциал на каждом этапе последовательно увеличивается (табл. 25.8), т.е. возникает «окислительно-восстановительный градиент». Это обеспечивает постепенное высвобождение энергии, образующейся в процессе окисления глюкозы, и ее накопление в форме аденозинтрифосфата (АТФ) (см. также т. 1, с. 492).

Роль связующего звена с конечным акцептором электронов, O_2, выполняет *фермент цитохром-с-оксидаза*, находящийся во внутренней мембране митохондрий. Он состоит из цитохромов *a* и a_3, а также содержит два (или три) атома Cu. Детали его действия не установлены, но в целом катализируемая им реакция такова:

$$4\mathrm{Cyt}c^{2+} + O_2 + 8H^+_{\text{внутр}} \longrightarrow 4\mathrm{Cyt}c^{3+} + 2H_2O + 4H^+_{\text{внешн}}$$

Таблица 25.8. Потенциалы восстановления некоторых железосодержащих белков

Белок	Степени окисления Fe	E^0, В
Цитохром a_3	Fe^{III}/Fe^{II}	0,4
Цитохром *b*	Fe^{III}/Fe^{II}	0,02
Цитохром *c*	Fe^{III}/Fe^{II}	0,26
Рубредоксин	Fe^{III}/Fe^{II}	−0,06
Растительные ферредоксины (2Fe)	Fe^{III}/дробная	−0,40
Ферредоксины бактерий (4Fe)	Дробная/дробная	−0,37
Ферредоксины бактерий (8Fe)	Дробная/дробная	−0,42

т.е. через мембрану митохондрий переносятся не только электроны, но и протоны. Будучи последним участником окислительно-восстановительного градиента, он отличается от других его элементов тем, что связывает O_2 напрямую и поэтому крайне восприимчив к отравлению ионами CN^-.

Еще одна важная группа цитохромов, найденная в растениях, бактериях и животных, — цитохром P-450. Название обусловлено поглощением при длине волны 450 нм, характерным для их комплексов с CO. В их функции входит активация O_2, облегчающая его расщепление, т.е. они катализируют реакцию:

$$R{-}H + O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow R{-}OH + H_2O$$

делают R–H растворимым в воде и способствуют его выделению. Молекулярные массы цитохромов находятся в области 50 000, O_2 в них связан с гемом аналогично связи в гемоглобине, но с цистеином вместо гистидина в *проксимальной* позиции. Донорный атом серы цистеина помогает стабилизировать группу $Fe^{IV}{=}O$, кислород которой затем внедряется в связь R–H.

Белки, содержащие железо и серу [47, 48]

Несмотря на огромное значение и разнообразие гемсодержащих белков, похожие функции, особенно переноса электронов, выполняют и негемовые железосодержащие белки (NHIP)[1]; которые также широко распространены (в настоящий момент известно более сотни таких белков). Они принимают

[1] Функцию транспорта кислорода выполняет гемэритрин, который у некоторых беспозвоночных, несмотря на свое название, не содержит гем. Этот белок содержит два атома железа, способных связывать молекулу O_2. [См. K.K. Anderson, A. Gralund, *Adv. Inorg. Chem.*, **43**, 359–408 (1995)].

участие в связывании азота (с. 366) и фотосинтезе, а также в метаболическом окислении сахаров до того, как в дело вступают цитохромы (см. выше). NHIP, ответственные за перенос электронов, представляют собой железо-серные белки, имеющие сравнительно низкую молекулярную массу (6000–12 000) и содержащие 1, 2, 4 или 8 атомов железа, каждый из которых (во всех надежно установленных структурах) координирован четырьмя атомами серы, приблизительно образующими тетраэдр. Вследствие слабости поля лигандов, координированных тетраэдрически, все они содержат железо в высокоспиновой конфигурации. Практически у всех NHIP необычно низкий восстановительный потенциал в диапазоне значений от –0,05 до –0,49 В (табл. 25.8), что указывает на их способность выступать в качестве восстановителей на тех стадиях биохимических процессов, которые характеризуются низкими потенциалами.

Простейший NHIP — рубредоксин, в котором единственный атом железа связан (рис. 25.9,*а*) с четырьмя атомами серы из остатков цистеина протеиновой цепочки. Он отличается от других Fe–S-белков отсутствием лабильной серы (т.е. неорганической серы, которая может выделяться в виде H_2S при обработке неорганической кислотой; атомы серы такого типа не входят в белок, а образуют мостики между атомами Fe).

NHIP с бóльшим числом атомов Fe удобно разделить на следующие классы: [2Fe–2S], [3Fe–4S] и [4Fe–4S]. Белки первого типа, так называемые растительные ферредоксины, переносят один электрон и содержат два атома Fe, соединенных S-мостиками с концевыми цистеиновыми группами (рис. 25.9,*б*). Два атома Fe в окисленной форме являются высокоспиновыми Fe(III), но магнитные моменты очень низкие вследствие сильного спин-спинового взаимодействия через мостиковые атомы. Однако Fe-центры неэквивалентны, а данные ЭПР позволяют предположить, что в восстановленной форме они существуют как Fe(III) и Fe(II), а не как два атома с дробной степенью окисления +2,5.

Существование [3Fe–4S]-ферредоксинов было сравнительно недавно установлено при помощи мёссбауэровской спектроскопии. Кластер состоит из кубаноподобной структуры [4Fe–4S] без одной

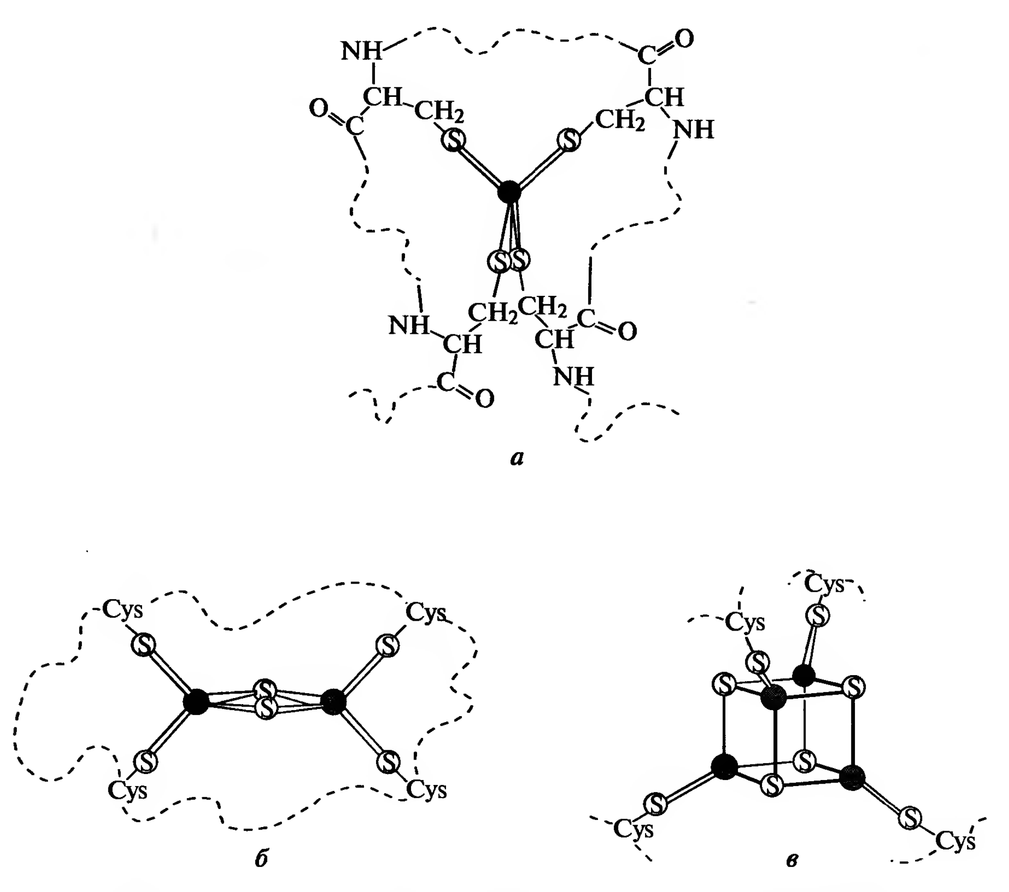


Рис. 25.9. Некоторые негемовые белки железа: *а* — рубредоксин, в котором единственный атом Fe координирован почти тетраэдрически 4 атомами серы цистеина; *б* — растительный ферредоксин $[Fe_2S_2(S\text{-}Cys)_4]$; *в* — кубический фрагмент $[Fe_4S_4(S\text{-}Cys)_4]$ ферредоксинов бактерий. (На самом деле это искаженный куб; Fe_4 и S_4 образуют два взаимопроникающих тетраэдра, причем последний больше первого.)

вершины; атомы железа в окисленной форме — высокоспиновые Fe(III), а в восстановленной форме — Fe(II) + 2Fe(III). Наиболее распространены и наиболее устойчивы ферредоксины типа [4Fe–4S] (рис. 25.9,*в*). В этих кластерах 4 атома Fe и 4 атома S образуют два взаимопроникающих тетраэдра, в результате образуется искаженный куб, в котором каждый атом Fe дополнительно связан с атомом серы цистеина, что приводит к приблизительно тетраэдрической координационной сфере. Кластер, подобно 2-Fe-димеру, действует как одноэлектронный переносчик, поэтому 8-Fe белок с двумя группами [4Fe–4S], центры которых удалены друг от друга на ~1,200 нм, может осуществлять двухэлектронный перенос. Непонятно, почему необходимо 4 атома Fe для переноса одного электрона. Синтетические аналоги, полученные реакцией $FeCl_3$, NaHS и подходящего тиола (или, что еще лучше, $FeCl_3$, элементарной серы и литиевой соли тиола), обладают свойствами, сходными со свойствами природных белков. Их широко использовали при попытках решить эту проблему [43]. ЭПР, электронные и мёссбауэровские спектры, а также магнитные свойства синтетических анионов $[Fe_4S_4(SR)_4]^{3-}$ подобны аналогичным характеристикам восстановленных ферредоксинов, соответствующие окислительно-восстановительные реакции протекают следующим образом:

$$[Fe_4S_4(SR)_4]^{3-} \rightleftharpoons [Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$$

$$\text{восстановленный ферредоксин} \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} \text{окисленный ферредоксин}$$

Это указывает на изменение формальной степени окисления железа с +2,25 до +2,5. Было выдвинуто предположение о существовании смешанных частиц Fe^{III}/Fe^{II}. Однако создается впечатление, что эти кластеры лучше рассматривать как системы с делокализованными электронами, в которых все атомы Fe эквивалентны.

Известны также 4-Fe-белки, в которых диамагнитный окисленный фрагмент $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$ может подвергаться дальнейшему окислению при высоких значениях потенциала (~ +0,35 В) (отсюда название «Fe–S-белки с высоким потенциалом», HIPIP) до парамагнитных частиц $[Fe_4S_4(SR)_4]^-$ ($S = {}^1/_2$). Детали их структуры и биологическая функция пока остаются неясными.

Другие негемовые белки, отличные от описанных выше Fe–S-белков, участвуют в переносе и накоплении железа. Железо в форме Fe^{II} абсорбируется в двенадцатиперстной кишке человека и переходит в кровь в виде трансферрина (белка Fe^{III}) [49]. Координационная геометрия Fe^{III} — искаженный октаэдр, состоящий из атома N, трех атомов O и хелатного карбонат-иона, очевидно, блокирующего атом железа на месте связывания. Константа устойчивости такого комплекса достаточно высока, чтобы несвязанный белок мог отнять Fe^{III} из таких стабильных комплексов, как комплексы с фосфат- и цитрат-ионами. Таким образом, он достаточно эффективно захватывает железо из плазмы крови. Затем железо переносится к тканям костного мозга, где оно освобождается из трансферрина (предположительно после временного восстановления Fe^{III} до Fe^{II}, поскольку комплекс последнего значительно менее устойчив) и хранится в форме ферритина до включения в состав гемоглобина. Ферритин представляет собой растворимое в воде вещество, состоящее из слоя белка, в котором инкапсулирован гидроксифосфат железа(III) (общее содержание железа ~20%).

25.3.6. Металлоорганические соединения [50]

В химии металлоорганических соединений железо давно занимало ведущее положение, а в течение последнего десятилетия наблюдается также растущий интерес к органической химии рутения и осмия, особенно к химии кластеров карбонилов осмия [51]. Карбонилы и металлоцены занимают ведущие позиции в этой широкой области. Так, хотя известны алкилы и арилы, их получают только с объемными заместителями, которые не подвергаются β-элиминированию (с. 266), или с π-связывающими лигандами, такими как CO и P-доноры, которые стабилизируют π-связи M–C.

Карбонильные соединения (см. с. 267)

Имея конфигурацию d^6s^2, элементы этой группы способны подчиняться правилу 18 электронов, образуя моноядерные карбонилы типа $M(CO)_5$. Это летучие жидкости, которые можно приготовить прямой реакцией CO с порошком металла (Fe[1] или Ru) или действием CO на OsO_4. В обоих случаях необходимы повышенные температура и давление.

---

[1] Сообщалось о присутствии $Fe(CO)_5$ в баллонах с монооксидом углерода на уровне ~$5 \cdot 10^{-3}$%. [(*Chem. in Brit*,. **28**, 517 (1992)].

$Fe(CO)_5$ — высокотоксичное вещество, открытое в 1891 г. До этого единственным известным карбонилом металла был $Ni(CO)_4$. Подобно термически неустойчивым аналогам Ru и Os, он имеет структуру тригональной бипирамиды (рис. 25.10,*а*), однако его спектр ЯМР ^{13}C показывает, что все пять атомов углерода эквивалентны, что объясняется подвижностью (стереохимической нежесткостью) молекул (с. 256).

Если $Fe(CO)_5$ в органическом растворителе подвергается УФ облучению, образуются летучие оранжевые кристаллы карбонила $Fe_2(CO)_9$. Его структура представляет собой два октаэдра с общей гранью (рис. 25.10,*б*). Подсчет электронов показывает, что в димере присутствуют всего 34 валентных электрона, т.е. 17 электронов на каждый атом железа. Таким образом, наблюдаемый диамагнетизм объясняется наличием связи Fe–Fe, что согласуется с межатомным расстоянием, практически таким же, как и в самом металле. Интересно, что аналоги $Fe_2(CO)_9$ с Ru и Os не только термически менее устойчивы (особенно первый), но, очевидно, отличаются по структуре: в них связь M–M поддерживает только один мостик CO. Карбонилы, получаемые вместе с пентакарбонилами Ru и Os, вначале считали димерами, на самом деле они представляют собой тримеры $M_3(CO)_{12}$, также отличающиеся по структуре от $Fe_3(CO)_{12}$ (рис. 25.10,*в*–*е*). Последнее соединение — темно-зеленое твердое вещество, которое удобнее всего получать окислением $[FeH(CO)_4]^-$ (см. ниже). Оно имеет структуру треугольника, в котором два атома железа связаны парой карбонильных групп. Его можно рассматривать как производное $Fe_2(CO)_9$, в котором мостиковая группа CO замещена на $Fe(CO)_4$. Соединения Ru и Os (соответственно оранжевого и желтого цвета), с другой стороны, обладают более симметричной структурой, в которой все атомы металла эквивалентны и удерживаются вместе лишь благодаря связям M–M. Было выдвинуто предположение (полиэдрическая лигандная модель Джонсона [52]), что структура соединения железа определяется не основными связями, а взаимодействием между 12 лигандами CO, которые фактически образуют икосаэдр. Такая структура может разместить треугольник Fe_3 с расстояниями Fe–Fe, близкими к расстояниям в металле, но не более крупные треугольники Ru_3 и Os_3, которые заставляют лиганды принять менее плотное расположение в виде антикубооктаэдра (гексагонального аналога кубооктаэдра). Как и для моноядерного карбонила, спектр ЯМР ^{13}C соединения железа указывает на эквивалентность атомов C, что можно объяснить колебаниями треугольника Fe_3, не нарушающими икосаэдрическое расположение лигандов CO [52]. В растворе образуется изомер без мостиков и отличающийся от карбонилов Ru_3 и Os_3. Возможно, он тоже сохраняет икосаэдрическое размещение лигандов.

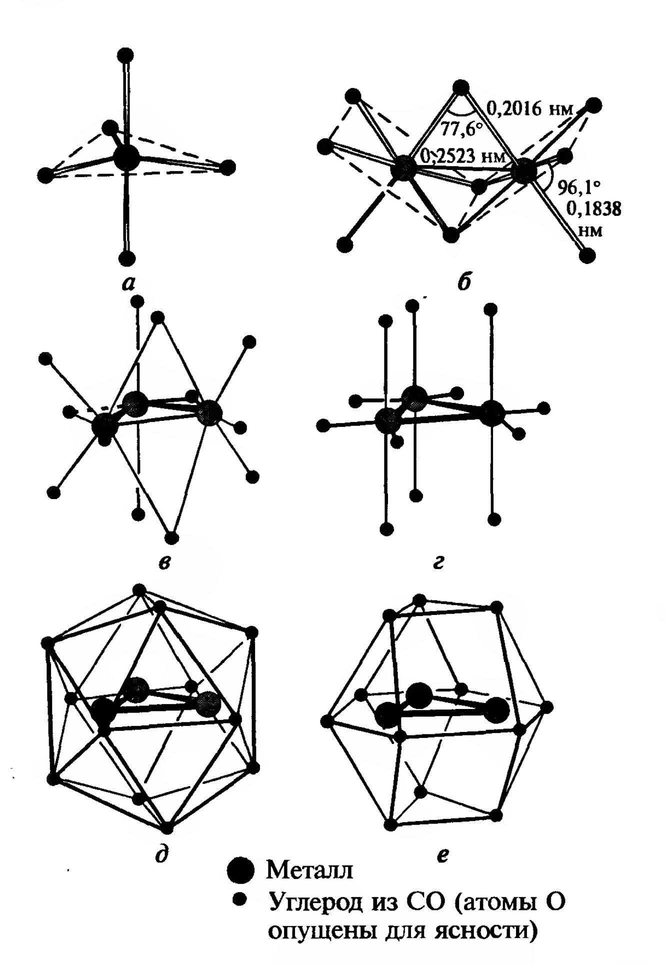


Рис. 25.10. Некоторые карбонилы Fe, Ru и Os. *а* — $M(CO)_5$, M = Fe, Ru, Os; *б* — $Fe_2(CO)_9$, Fe–Fe = 0,2523 нм; *в* — $Fe_3(CO)_{12}$, Fe–Fe = 0,256 нм (одна) и 0,268 нм (две); *г* — $M_3(CO)_{12}$, M = Ru, Os, Ru–Ru = 0,285 нм, Os–Os = 0,288 нм; *д* и *е* — альтернативные варианты изображения (*в*) и (*г*), подчеркивающие соответственно икосаэдрическое и антикубооктаэдрическое расположение лигандов CO

Химия этих карбонилов, особенно карбонилов Os, очень интересна и демонстрирует поразительное структурное разнообразие; широкие исследования в этой области проводила в Кембридже группа Дж. Льюиса [53]. Исходным соединением для получения других частиц Os_3 и кластеров с бóльшим числом атомов служит $Os_3(CO)_{12}$ [54]. Его получают реакцией OsO_4 и CO при высоком давлении. Он устойчивее аналогичного производного Ru, у которого меньше энтальпия связи M–M (76 кДж · моль$^{-1}$ по сравнению с 94 кДж · моль$^{-1}$ у $Os_3(CO)_{12}$) и который достаточно легко подвергается фрагментации. Термолиз $Os_3(CO)_{12}$ при 200 °C

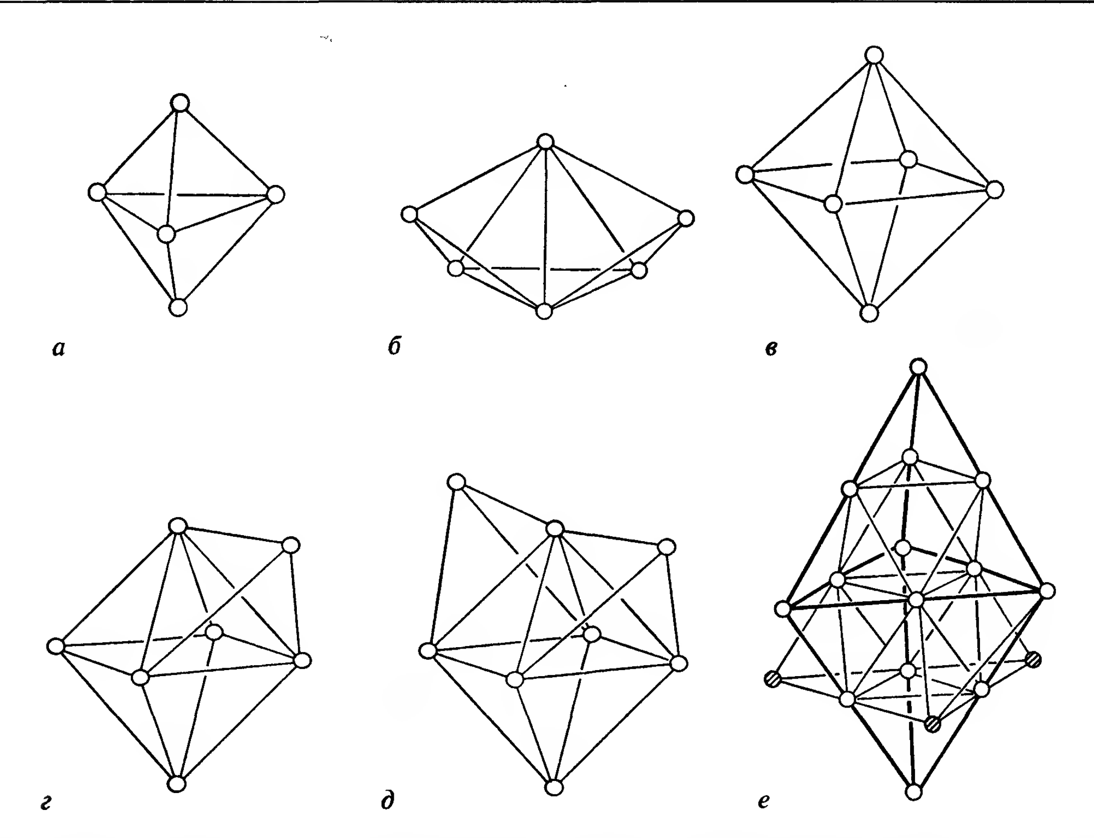


Рис. 25.11. Каркасы из атомов металла некоторых многоядерных кластеров карбонилов и карбонилатов осмия: *а* — $Os_5(CO)_{16}$ (тригональная бипирамида); *б* — $Os_6(CO)_{18}$ (двухшапочный тетраэдр или одношапочная тригональная бипирамида); *в* — $[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$ (октаэдр); *г* — $Os_7(CO)_{21}$ (одношапочный октаэдр); *д* — $[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$ (двухшапочный октаэдр); *е* — $[Os_{17}(CO)_{36}]^{2-}$ (3 выделенных атома играют роль «шапок» на тригональной бипирамиде Os_{14})

приводит к образованию в основном $Os_6(CO)_{18}$ наряду с меньшими количествами $Os_5(CO)_{16}$, $Os_7(CO)_{21}$ (рис. 25.11) и $Os_8(CO)_{23}$. При тщательном подборе условий термические и фотохимические методы могут дать хорошие выходы нужного продукта, однако были также разработаны более рациональные методы. Нуклеофильная атака, например аминоксидом, приводит к удалению CO (в виде CO_2), что позволяет донорному растворителю типа MeCN занять свободную позицию. Сами продукты можно подвергнуть пиролизу или молекулы растворителя заместить нуклеофилами с атомами металла, например $H_2Os(CO)_4$:

$$Os_3(CO)_{12} + R_3NO \xrightarrow{MeCN} Os_3(CO)_{11}(MeCN) \xrightarrow{H_2Os(CO)_4} H_2Os_4(CO)_{13}$$

Гидриды карбонилов и карбонилат-анионы

При обработке карбонилов железа водным или спиртовым раствором щелочи можно, варьируя условия, получить ряд взаимопревращаемых карбонилат-анионов: $[HFe(CO)_4]^-$, $[Fe(CO)_4]^{2-}$, $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$, $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ и $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$. Первый из них имеет структуру искаженной тригональной бипирамиды с аксиальным атомом H, второй изоэлектронен и изоструктурен $Ni(CO)_4$, третий изоэлектронен $Co_2(CO)_8$ и изоструктурен изомеру без мостиков CO. Тримерные и тетрамерные анионы имеют кластерные структуры, показанные на рис. 25.12. Родственные комплексы рутения $[HRu_3(CO)_{11}]^-$ и $[H_3Ru_4(CO)_{12}]^-$ представляют интерес как возможные катализаторы «реакции сдвига равновесия водяного газа»[1].

---

[1] Водяной газ образуется в ходе высокотемпературной реакции воды и C:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

и является смесью H_2O, CO и H_2. При соответствующем подборе соотношения CO и H_2 получается «синтез-газ», который можно использовать для синтеза метанола и углеводородов (процесс Фишера–Тропша). Именно этот каталитически контролируемый процесс:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

является реакцией сдвига равновесия водяного газа (см. т. 1, с. 395). (В отечественной литературе такое название указанной реакции не принято. — *Прим. перев.*)

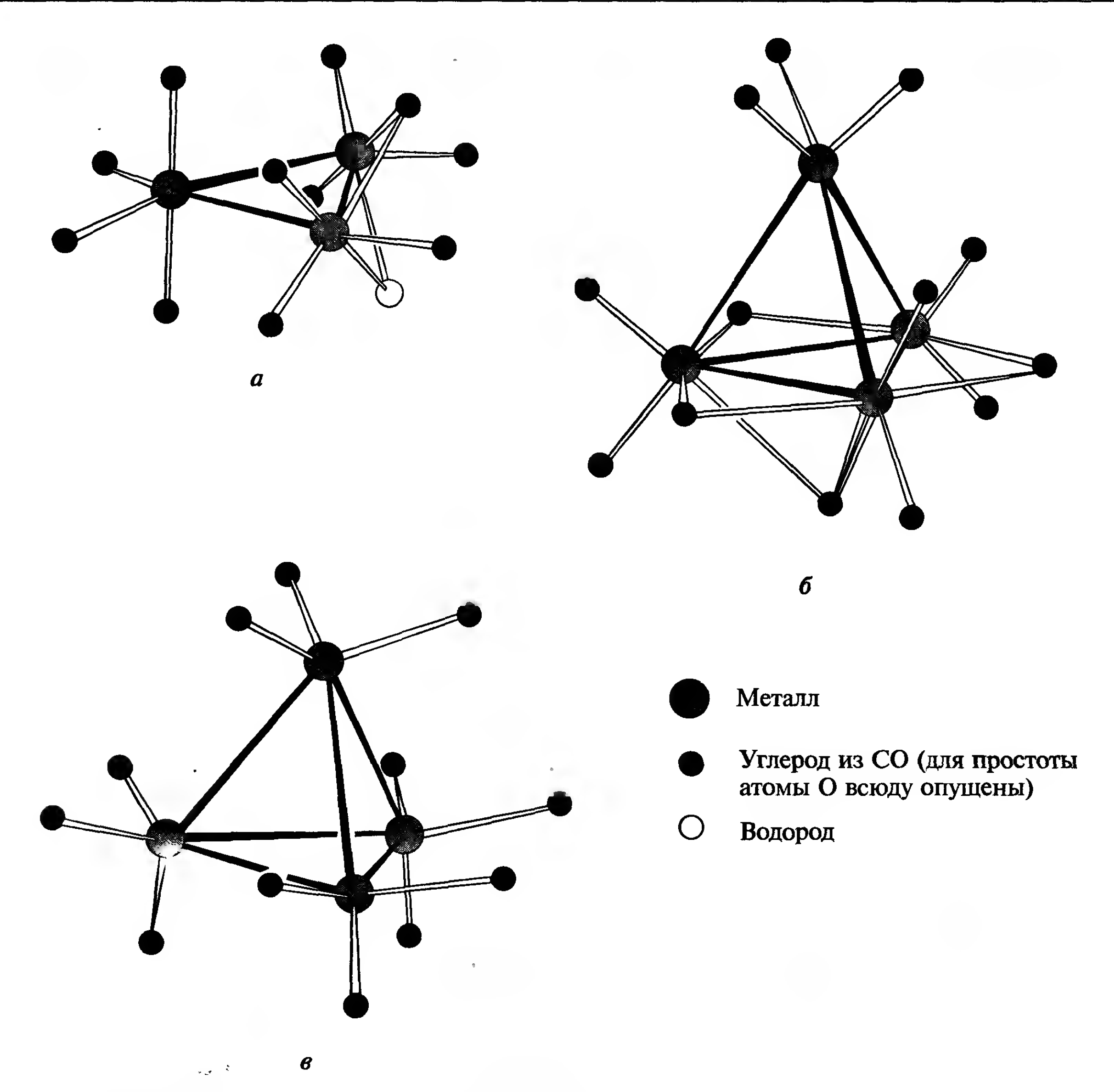


Рис. 25.12. Некоторые небольшие кластеры карбонилатных анионов Fe, Ru и Os: *а* — $[HM_3(CO)_{11}]^-$ M = Fe, Ru; *б* — $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$; *в* — $[H_3Ru_4(CO)_{12}]^-$. [В (*в*) не показаны атомы H, поскольку у этого иона два изомера: 1) 3 атома H образуют мостики на ребрах одной грани тетраэдра, 2) 3 атома H образуют мостики на трех ребрах тетраэдра, не образующих общей грани.]

Уменьшение pH растворов карбонилат-анионов приводит к образованию ряда протонированных частиц, а из кислых растворов выделяются гидриды карбонилов, такие как неустойчивый газообразный $H_2Fe(CO)_4$ и полимерные жидкости $H_2Fe_2(CO)_8$ и $H_2Fe_3(CO)_{11}$. Выше уже отмечалось, что реакции замещения лигандов можно использовать для получения гидридов с большим числом атомов металла.

Термолиз бинарных карбонилов или их частично замещенных производных в вакууме или в растворе использовался для получения карбонилов и карбонилат-анионов с различными структурами (рис. 25.11). Химия рутения, хотя и не настолько изученная по сравнению с химией Os, практически идентична ей [55]. Эти соединения интересны не только из-за их каталитических возможностей, но также вследствие синтетических и теоретических проблем, которые они ставят перед исследователями. Практически все эти полиэдрические кластеры представляют собой сетки из треугольных граней, они диамагнитны, а их структуры можно объяснить при помощи подсчета электронов. Однако, применяя эти правила, следует отметить, что там, где группа $M(CO)_3$ «накрывает» треугольную грань, она не влияет на подсчет скелетных электронов центрального полиэдра. Кроме того, эти правила не дают точного предсказания структуры. Например, кластеры $[H_2M_6(CO)_{18}]$, $[HM_6(CO)_{18}]^-$ и $[M_6(CO)_{18}]^{2-}$, будучи одинаковы по стехиометрии для M = Ru и M = Os и имея практически одинаковые октаэдрические скелеты, тем не

менее заметно отличаются расположением присоединенных карбонильных групп. Широко распространенной и часто стабилизирующей особенностью этих кластеров является внедрение внутренних (инкапсулированных) атомов, таких как C, H, S, N, P (недавно получено подобное производное и для B [56]). Карбидокластеры — самые распространенные. При этом C добавляет 4 электрона к формальному числу электронов; источником атома C, возможно, служит растворитель или чаще разрушение лиганда CO. Это особенно характерно для Ru, у которого в результате термолиза обычно образуются карбидокластеры. Некоторые типичные примеры таких соединений приведены в табл. 25.9.

Инкапсулированный атом, как правило, занимает центр полиэдра из атомов металла (или лежит в его основании в случае квадратной пирамиды). Его точное положение можно установить с помощью рентгеновской кристаллографии. Это не относится к атому H, точное положение которого можно определить только в особо благоприятных условиях или методом нейтронографии.

Подобные карбонильные кластеры склонны вести себя как электронный «сток» и вступают в разнообразные окислительно-восстановительные реакции [57]. Так, для $[Os_{10}C(CO)_{24}]^{n-}$ было описано не менее пяти степеней окисления ($n = 0$–4), хотя это, конечно, исключение.

Таблица 25.9. Некоторые кластеры карбонилов металлов с внедренными атомами

$[Fe_5C(CO)_{15}]$	Черный	Квадратная пирамида [a]
$[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$	Черный	Октаэдр
$[Ru_6C(CO)_{17}]$	Интенсивно-красный	Октаэдр
$[Ru_6H(CO)_{18}]^-$	Красный	Октаэдр
$[Ru_6(H)_2B(CO)_{18}]^-$	Оранжевый	Тригональная призма с H-мостиками [55]
$[Ru_8C_2(CO)_{17}(PPh_2)_2]$	Черный	Рис. 25.13,*б*
$[Ru_8(H)_2(CO)_{21}]^{2-}$	Черный	Рис. 25.13,*а*
$[Ru_{10}C_2(CO)_{24}]^{2-}$	Пурпурный	Двойной октаэдр
$[Os_6P(CO)_{18}Cl]$	Желтый	Тригональная призма с Cl-мостиками
$[Os_7C(H)_2(CO)_{19}]$	Зеленый	Рис. 25.13,*в*
$[Os_8C(CO)_{21}]$	Пурпурный	Двухшапочный октаэдр
$[Os_9H(CO)_{24}]$	Коричневый	Трехшапочный октаэдр
$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$	Розово-красный	Четырехшапочный октаэдр

[a] Соответствующие соединения Ru и Os имеют соответственно красный и желтый цвета.

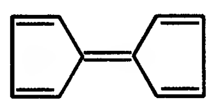
Галогениды карбонилов и другие замещенные карбонилы

Многочисленные галогениды карбонилов, среди которых наиболее известны октаэдрические соединения типа $[M(CO)_4X_2]$, получают действием галогена на $Fe(CO)_5$ или CO на MX_3 (M = Ru, Os). Возможно постадийное замещение остальных CO-групп галогенид-ионами либо N-, P- или As-донорными лигандами.

Конечно, возможно прямое замещение в самих карбонилах. Помимо лигандов с донорными атомами элементов 15-й группы наиболее интересные продукты дают ненасыщенные углеводороды. Ацетиленовые производные карбонилов железа одними из первых среди карбонилов стали использоваться в органическом синтезе. В результате конденсации координированных молекул алкинов между собой и/или с CO получается целый ряд циклических соединений. Комплексы с одним алкином — это обычно неустойчивые промежуточные вещества, которые можно выделить лишь в том случае, если к ацетилену присоединены объемные заместители. Чаще выделяют комплексы конденсированных циклических продуктов. Эти циклические системы включают хиноны, гидрохиноны, циклобутадиены и циклопентадиеноны, причем конечный продукт зависит от того, какой карбонил железа использован, и от условий проведения реакции.

Ферроцен и другие циклопентадиенилы

Бис(циклопентадиенил)железо $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ или «ферроцен» (это название дал ему М. Уайтинг) — это соединение, независимое одновременное и в общем-то случайное открытие которого в начале 1950-х гг. двумя группами химиков-органиков совершенно изменило металлоорганическую химию [2]. П. Посон и Т. Кили [*Nature*, **168**, 1039 (1951)] пытались синтезировать фульвален



по реакции циклопентадиенилмагнийбромида (реактива Гриньяра) с $FeCl_3$, но вместо этого они получили оранжевые кристаллы (т. пл. 173 °С), содержащие Fe^{II}. Анализ показал состав $C_{10}H_{10}Fe$. В статье, опубликованной в это же время [(*J. Chem. Soc.*, 632 (1952)], С. Миллер, Т. Теббот и Дж. Тремейн сообщили о том, как в результате пропускания циклопентадиена и N_2 над восстановленным железным катализатором, что являлось частью программы по синтезу аминов, они также получили $C_{10}H_{10}Fe$[1)].

Первоначально его структурную формулу записывали как:

Однако вскоре появилась правильная формула этого производного железа, относящегося к ранее неизвестному типу «сэндвичевых» соединений. За эту работу и за последующие независимые исследования в данной области в 1973 г. Дж. Уилкинсону и Э. Фишеру была присуждена Нобелевская премия по химии.

Структура ферроцена и описание связывания в нем по методу МО уже были рассмотрены выше (с. 276). Как и в аналогичных рутеноцене (светло-желтый, т. пл. 199 °С) и осмоцене (белый, т. пл. 229 °С), его кольца фактически заслонены. Это же верно и для декаметилметаллоценов Ru и Os, и неверно для Fe-аналога, обладающего заторможенной структурой, возможно, из-за стерических затруднений вокруг меньшего по размерам атома металла.

$[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ удовлетворяют правилу 18 электронов (с. 459), устойчивы на воздухе и в воде, но легко окисляются. Из ферроцена получаются сине-зеленый парамагнитный ферроцений-ион $[Fe^{III}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]^+$, в то время как однозарядные катионы Ru и Os неустойчивы, окисляясь далее до $[M^{IV}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]^{2+}$ или образуя димер $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2M^{III}\text{–}M^{III}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]^{2+}$. Соль декаметилферроцения $[Fe(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2][tcne]$ (tcne — тетрацианоэтилен) — темно-зеленое кристаллическое вещество, состоящее из линейных цепочек чередующихся анионов и катионов [58]. Его удивительная особенность состоит в том, что он представляет собой одномерный молекулярный ферромагнетик (с большей намагниченностью насыщения, чем у самого металлического железа в пересчете на моль), хотя механизм этого явления пока не установлен.

Наиболее примечательные химические свойства бисциклопентадиенилов обусловлены ароматичностью циклопентадиенильных колец. Этой теме посвящено слишком много исследований, чтобы описать здесь подробно все результаты; некоторые примеры приведены на рис. 25.14. Ферроцен не поддается каталитическому гидрированию и не участвует в типичных реакциях сопряженных диенов (например, в реакции Дильса–Альдера). Вследствие окисления до иона ферроцения невозможны также прямое нитрование и галогенирование. В то

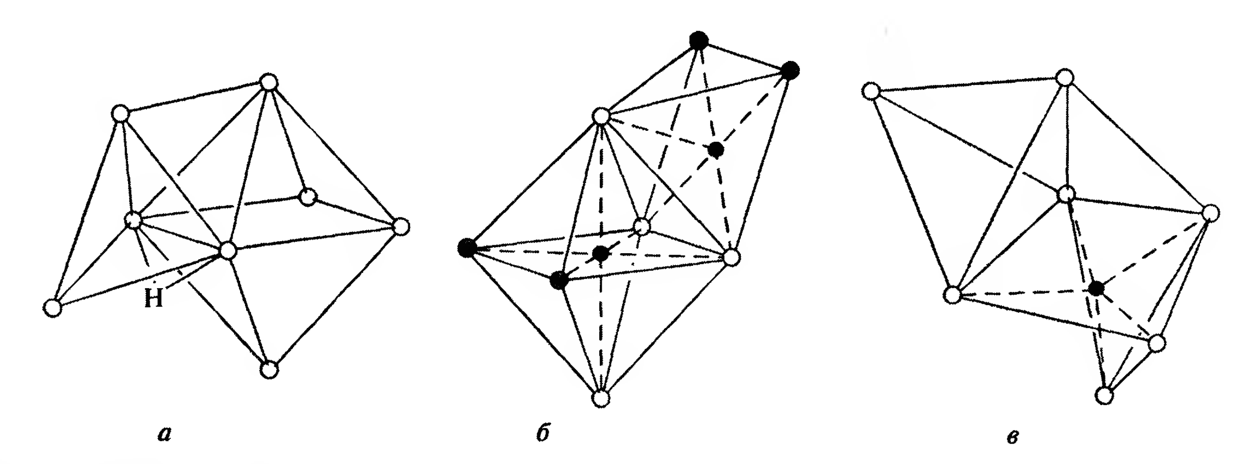


Рис. 25.13. Каркасы из атомов металла некоторых карбонильных кластеров Ru и Os с внедренными атомами. *а* — $[Ru_8(H)_2(CO)_{21}]^{2-}$ (октаэдр и тригональная бипирамида с общей гранью); второй атом H, вероятно, находится в центре октаэдра. *б* — $[Ru_8(C)_2(CO)_{17}(PPh_2)_2]$ (октаэдр и квадратная пирамида с общей гранью); лиганды PPh_2 связывают мостиками пары выделенных атомов Ru. *в* — $[Os_7(H)_2C(CO)_{19}]$ (тетраэдр и три нерегулярно расположенных атома металла); возможно, атомы H образуют мостики на двух ребрах тетраэдра

1) В ретроспективе кажется вероятным, что на самом деле впервые ферроцен был получен в виде желтых летучих кристаллов в 1930-х гг. химиками в «Юнион Карбайд», когда они пропускали дициклопентадиен через нагретую железную трубку. Однако тогда этому не придали особого значения.

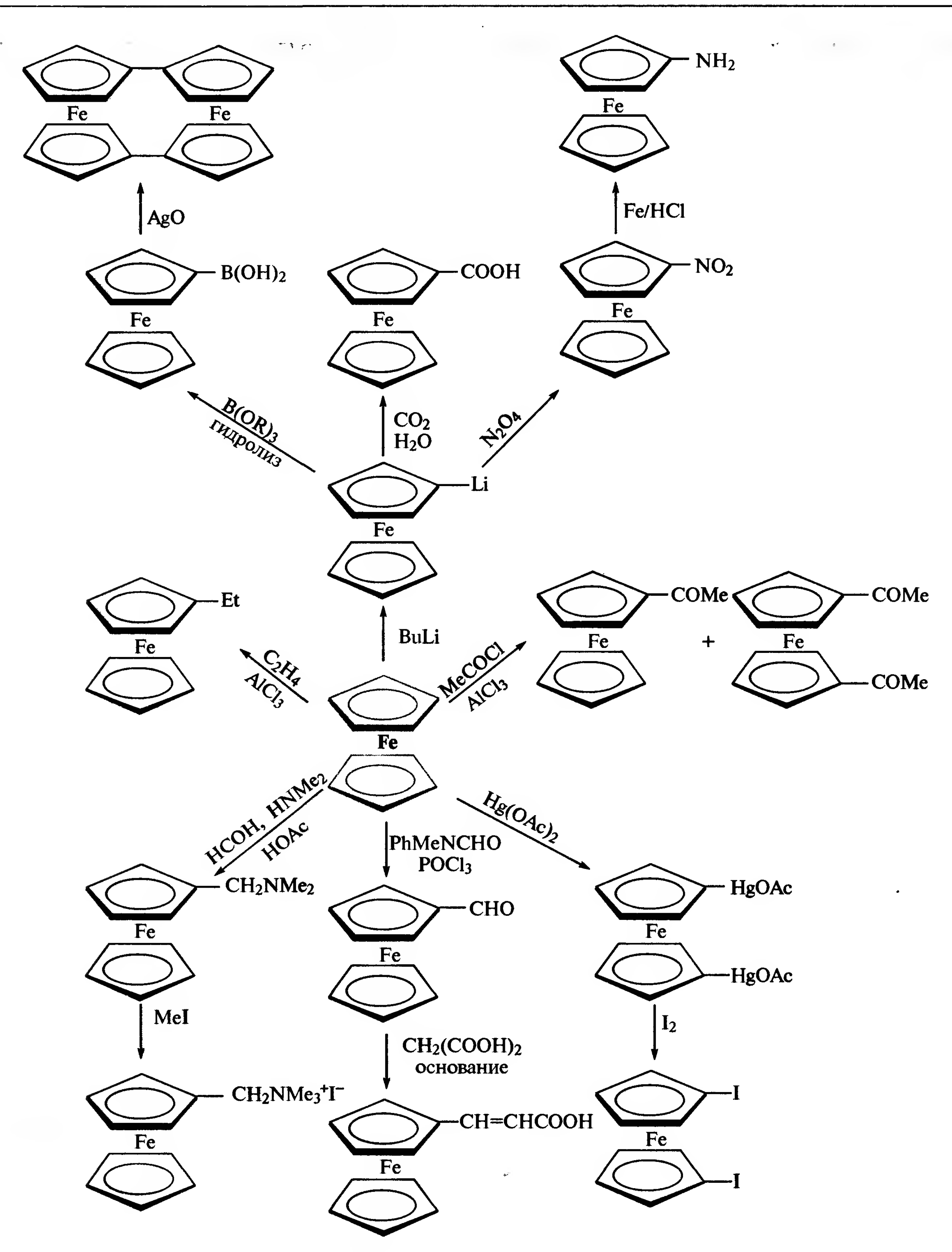
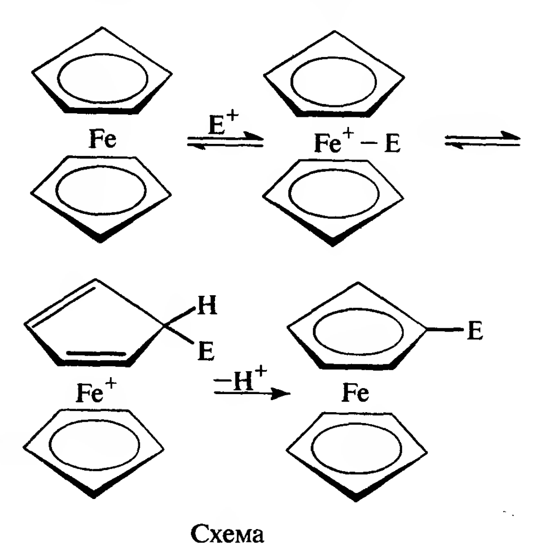


Рис. 25.14. Некоторые реакции ферроцена

же время ацилирование по **Фриделю–Крафтсу**, а также реакции алкилирования и металлирования протекают легко. И действительно, электрофильное замещение в ферроцене происходит с такой легкостью по сравнению, например, с бензолом (в $3 \cdot 10^6$ быстрее), что этот факт нуждается в объяснении. Было выдвинуто предположение, что в общем случае электрофильные заместители (E^+)

взаимодействуют сначала с атомом металла, а затем переходят в кольцо C_5H_5 с элиминированием протона. Подобные реакции возможны для рутеноцена и осмоцена, однако обычно они протекают не так легко. Оказывается, реакционная способность уменьшается с ростом размера атома металла (см. схему).



Схема

Было получено много интересных циклопентадиенильных карбонилов железа, из них наиболее известен пурпурный димер $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]_2$ (рис. 25.15,*а*). Его получают реакцией $Fe(CO)_5$ и дициклопентадиенила при 135 °C в автоклаве. Диамагнетизм соединения и расстояние Fe–Fe, равное лишь 0,249 нм, указывают на наличие связи Fe–Fe. Продолжительное взаимодействие тех же реагентов приводит к образованию очень темного зеленого тетрамерного кластерного соединения $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)]_4$ (рис. 25.15,*б*), в котором с CO-группы образуют тройные мостики, что приводит к крайне низкой частоте поглощения ν_{CO} (1620 $см^{-1}$). $[Fe(\eta^1\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]$ (рис. 25.15,*в*) также стоит отметить как один из первых примеров органического соединения с подвижными (нежесткими) молекулами. Спектр ЯМР ^1H состоит только из двух узких сигналов — по одному на кольцо. Единственный сигнал следует ожидать для пентагапто-кольца, поскольку все его протоны эквивалентны. Ясно, что происходит какой-то усредняющий процесс, вследствие которого неэквивалентные протоны моногапто-кольца дают только один сигнал. Можно сделать вывод о том, что место присоединения моногапто-кольца к металлу постоянно и быстро меняется, тем самым усредняя протоны.

Хотя циклопентадиенилы доминируют в «ароматической» химии этой группы, не менее хорошо исследованы бис(ареновые) соединения. Они могут удовлетворять правилу 18 электронов либо в виде двухзарядных катионов $[M(arene)_2]^{2+}$, либо в том случае, если два кольца связаны по-разному: одно — η^6, а другое — η^4.

Другие аспекты химии металлоорганических соединений этой группы были рассмотрены в гл. 19; более подробную информацию можно найти в обзорах [50, 59].

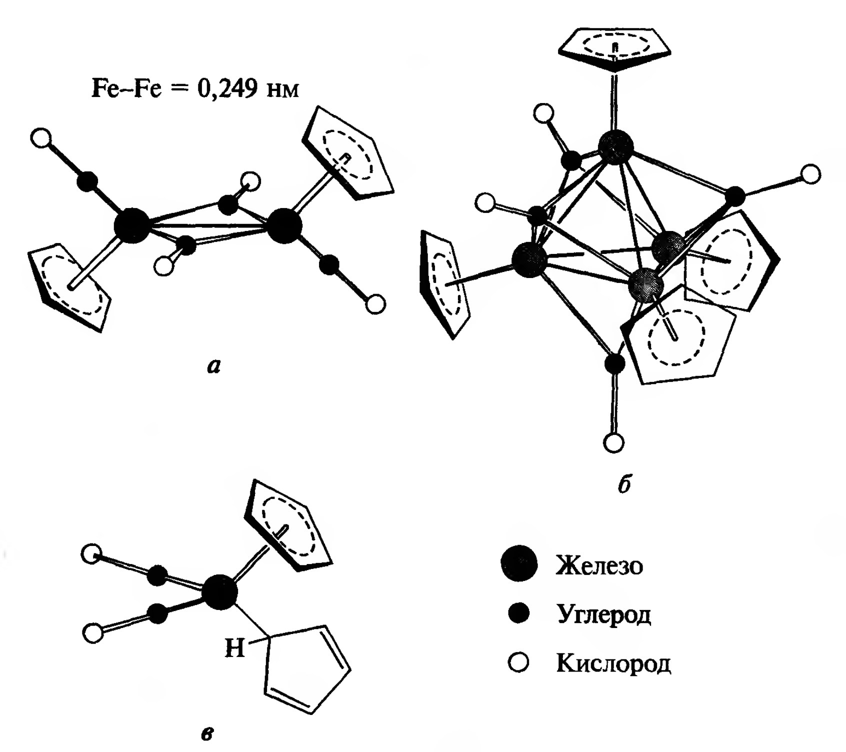


Рис. 25.15. Некоторые карбонилы циклопентадиенила железа: *а* — $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$; *б* — $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)]_4$; *в* — $[(\eta^1\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]$

Литература

1 V.G. Childe, *What happened in History*, pp. 182–185, Penguin Books, London, 1942.
2 J.S. Thayer, *Adv. Organometallic Chem.*, **13**, 1–49 (1975).
2a V.N. Pitchkov, *Platinum Metals Rev.*, **40**, 181–188 (1996).
3 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., Vol. 14, pp. 829–872, Interscience, New York, 1995.
4 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., Vol. A21, pp. 461–590, VCH, Weinheim, 1989.
5 [4], Vol. A25, pp. 63–307, 1994.
6 [4], Vol. A21, pp. 86–105, 1992.
7 J.W. Arblaster, *Platinum Metals Rev.*, **33**, 14–16 (1989), *ibid.*, **39**, 164 (1995).
8 U.R. Evans, *An Introduction to Metallic Corrosion*, Arnold, London, 3rd ed., 1981, 320 pp.
9 T.E. Graedel, R.P. Frankenthal, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2385–2394 (1990).
10 *Chemistry of Iron* (J. Silver, ed.), Blackie, London, 1993, 306 pp.
11 E.A. Seddon, K.R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam, 1984, 1374 pp.
12 U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, VCH, Weinheim, 1991, 137 pp.
13 Y. Koda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1347–1348 (1986).
14 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 2, 1987; с. 289–350.
15 R. Hoppe, K. Mader, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **586**, 115–124 (1990).
16 H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **535**, 219–220 (1986).
17 K.B. Yoon, J.K. Kochi, *Inorg. Chem.*, **29**, 869–874 (1990).
18 D.G. Karraker, P.K. Smith, *Inorg. Chem.*, **31**, 1119–1120 (1992).
19 J.H. Holloway, D. Laycock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **28**, 73–99 (1984).
20 K.O. Christe, R. Bougon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1056 (1992).
21 P.N. Hawker, M.V. Twigg, Iron (II) and Lower States, Chap. 44.1, pp. 1179–1288; S.M. Nelson, Iron (III) and Higher States, Chap. 44.2, pp. 217–276; M. Schröder, T.A. Stephenson, Ruthenium, Chap. 45, pp. 277–518; W.P. Griffith, Osmium, Chap. 46, pp. 519–633 in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1987.
22 C.-M. Che, V.W.-W. Yam, High valent compounds of Ruthenium and Osmium, *Adv. Inorg. Chem.*, **39**, 233–325 (1992).
23 P.A. Lay, W.D. Harman, Recent advances in osmium chemistry, *Adv. Inorg. Chem.*, **37**, 219–380 (1991).
24 W.P. Griffith, *Platinum Metals Rev.* **33**, 181–185 (1989).
25 S. Perrier, T.C. Lau, J.K. Kochi, *Inorg. Chem.*, **29**, 4190–4195 (1990).
26 D. Appleby, R.I. Crisp, P.B. Hitchcock, C.L. Hussey, T.A. Ryan, J.R. Sanders, K.R. Seddon, J.E. Turp, J.A. Zora, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 483–485 (1986).
27 F. Joensen, C.E. Schaffer, *Acta Chem. Scand. Ser. A.*, **38**, 819–820 (1984).
28 Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. В 2-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, 1987; т. 1, с. 378–384; т. 2, с. 87–89.
29 R.D. Cannon, R.P. White, *Prog. Inorg. Chem.*, **36**, 195–298 (1988).
30 S. Pohl, U. Bierbach, W. Saak, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 776–777 (1989).
31 S. Eller, R.D. Fischer, *Inorg. Chem.*, **29**, 1289–1290 (1990).
32 G.A. Heath, D.G. Humphrey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 672–673 (1990).
32a K.R. Dunbar, R.A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.*, **45**, 283–391 (1997).
33 S. D'Addario, F. Demartin, L. Grossi, M.C. Iapalucci, F. Laschi, G. Longoni, F. Zanello, *Inorg. Chem.*, **32**, 1153–1160 (1993).
34 A.R. Butler, C. Glidewell, S.M. Glidewell, *Polyhedron,* **11**, 591–596 (1992).
35 L.L. Martin, R.L. Martin, A.M. Sargeson, *Polyhedron*, **13**, 1969–1980 (1994).
36 E. König, *Structure and Bonding*, **76**, 51–152 (1991).
37 H. Toflund, *Coord. Chem. Revs.*, **94**, 67–108 (1989).
38 J.K. Beatty, *Adv. Inorg. Chem.*, **32**, 1–53 (1988).
39 E. Krausz, J. Ferguson, *Prog. Inorg. Chem.*, **37**, 293–390 (1989).
40 R.J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.*, **41**, 273–325 (1994).
41 F.A. Cotton, R.A. Walton, pp. 399–430. *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Cladendon Press, Oxford, 1993.
42 W.M. Laidlaw, R.G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Nature*, **363**, 58–60 (1993).
43 J.G. Leigh, G.R. Moore, M.T. Wilson, Biological Iron, Chap. 6, pp. 181–243; A.K. Powell, Model for Iron Biomolecules, Chap. 7, pp. 244–274 in [10].
44 R. Crichton, *Inorganic Biochemistry of Iron Metabolism*, Ellis Horwood, Hemel Hempstead, 1991, 212 pp.
45 W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, Chichester, 1994, 401 pp.
46 См. с. 206–208 в [45].
47 R. Cammack (ed)., *Adv. Inorg. Chem.*, **38**, 1992, 487 p. (Весь том посвящен Fe-S-белкам).
48 I. Bertini, S. Cuirli, C. Luchinat, *Structure and Bonding*, **83**, 1–53 (1995).
49 E.N. Baker, *Adv. Inorg. Chem.*, **41**, 389–463 (1994).
50 P.L. Pauson, Chap. 4 *in Chemistry of Iron*, pp. 73–170, Blackie, London, 1993.
51 A.J. Amoroso, L.H. Gade, B. F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, W.T. Wong, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **30**, 107–109 (1991); B. H.S. Thimmappa, *Coord. Chem. Revs.*, **143**, 1–35 (1995).
52 B. F.G. Johnson, Y.V. Roberts, *Polyhedron*, **12**, 977–990 (1993).
53 J. Lewis, *Chem. in Brit.*, **24(5)**, 795–800 (1988).
54 A.J. Deeming, *Adv. Organomet. Chem.*, **26**, 1–96 (1986).
55 L. Ma, G. Williams, J.R. Shapley, *Coord. Chem. Revs.*, **128**, 261–284 (1993).
56 C.E. Housecroft, D.A. Matthews, A. Rheingold, X. Song, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 842–843 (1992).
57 S.R. Drake, *Polyhedron*, **9**, 455–474 (1990).
58 J.S. Miller, A.J. Epstein, *Chem. in Brit.*, **30(6)**, 477–480 (1994).
59 G. Wilkinson, F. G.A. Stone, E.W. Abel (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1982, Iron, pp. 243–649, Ruthenium, pp. 650–965, Osmium, pp. 967–1064. E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 7, Iron, Ruthenium, Osmium, 1995.

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	**27 Co**	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	**45 Rh**	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	**77 Ir**	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

26 Кобальт, родий и иридий

26.1. Введение

Несмотря на то что металлический кобальт вряд ли использовался до начала XX в., его минералы применялись на протяжении тысячелетий для придания синего цвета стеклу и изделиям из керамики. Так, он использовался в египетской глиняной посуде, датированной примерно 2600 г. до н.э., и в стеклянных бусах из Ирана (2250 г. до н.э.)[1]. В 1735 г. было обнаружено соединение, которое обусловливало появление синего цвета: шведский химик Г. Брандт выделил металл с очень высоким содержанием примесей (королек), который он назвал «кобальт королевский». В 1780 г. Т. Бергман доказал, что это был новый элемент. Его название несколько напоминает греческое слово, означающее «*рудник*», однако нет сомнений, что оно произошло от немецкого слова *Kobold* — «гоблин» или «злой дух». Шахтеры в североевропейских странах полагали, что именно злой характер таких духов виноват в том, что некоторые руды при плавлении не только, совершенно неожиданно, не давали долгожданного металла, но и выделяли крайне ядовитые пары (As_4O_6).

В 1803 г. были открыты родий и иридий [1]. Они были найдены, как и их предшественники в периодической таблице рутений и осмий, в черном осадке, остающемся после растворения неочищенной платины в царской водке. У. Волластон открыл родий и дал ему имя от греческого слова ροδον (роза) из-за розового цвета, типичного для водных растворов его солей. С. Теннант открыл иридий (наряду с осмием) и из-за цветового разнообразия его соединений назвал его именем греческой богини радуги Ириды (ιρισ, ιριδ-).

26.2. Элементы

26.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Родий и иридий — исключительно редкие элементы, их содержание в земной коре лишь 10^{-8} и 10^{-7}% соответственно. Даже кобальт (0,0029%), хотя и широко распространен, занимает лишь тридцатое место по распространенности в земной коре и встречается реже, чем все другие элементы первого переходного ряда, за исключением скандия (0,0025%).

Известно, что кобальт содержится в более чем 200 рудах, но лишь несколько из них имеют промышленное значение. Наиболее важные из них — арсениды и сульфиды, такие как смальтит $CoAs_2$, кобальтит (или кобальтовый блеск) CoAsS и линнеит Co_3S_4. Все они неизменно сопутствуют рудам никеля, а также часто меди и свинца. Обычно кобальт получают как побочный продукт при извлечении этих металлов. Основные запасы кобальта находятся на африканском континенте и в Канаде, несколько меньшие — в Австралии и бывшем СССР. Все платиновые металлы обычно сосуществуют вместе, поэтому родий и иридий встречаются там, где находят другие платиновые металлы. Однако, поскольку относительная доля конкретных металлов непостоянна, наиболее важными ис-

[1] «Смальту», получаемую при сплавлении карбоната калия, диоксида кремния и оксида кобальта, использовали для окрашивания стекла или глазурования керамических изделий. Секрет приготовления этого ярко-синего красителя, очевидно, был утерян и заново открыт в XV в. Леонардо да Винчи одним из первых использовал порошкообразную смальту в качестве «нового» красителя при создании своей знаменитой «Мадонны в скалах».

точниками родия служат месторождения сульфидных руд никеля и меди в Южной Африке и в Садбери (Канада) с содержанием Rh ~0,1%. Иридий обычно получают из самородного иридистого осмия (~50% Ir) или осьмистого иридия (~70% Ir), которые преимущественно находят на Аляске, а также в Южной Африке.

26.2.2. Получение и применение металлов [2]

Производство кобальта [2, 3] обычно организовано как вспомогательное при производстве меди или никеля, а методы получения сильно различаются в зависимости от того, с каким из металлов он сосуществует. В общем случае руду подвергают соответствующему обжигу, чтобы удалить пустую породу в виде шлака и получить «шпейзу» из смеси металла и оксидов. При использовании мышьяковистых руд As_2O_6 конденсируют и получают ценный побочный продукт. При переработке медных руд после первичного процесса остается использованный электролит, из которого добавлением извести осаждают железо в виде гидроксида, а при дальнейшем электролизе выделяют кобальт. Из никелевых руд получают кислые сульфатные или хлоридные растворы, никель и кобальт разделяют одним из следующих методов: а) осаждением кобальта в виде сульфида; б) окислением кобальта и осаждением $Co(OH)_3$; в) подщелачиванием раствора при помощи NH_3 и удалением никеля либо в виде умеренно растворимого $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, либо при помощи селективного восстановления до металла водородом под давлением; г) анионным обменом, основанным на преимущественном образовании $[CoCl_4]^{2-}$.

Во всем мире в 1995 г. было произведено ~20 000 т Co, что значительно ниже возможностей. Основные страны-производители — Заир, Замбия, Канада, Финляндия и бывший Советский Союз.

В основном кобальт используется при производстве химикатов для изготовления керамики и красок. При производстве керамики в настоящее время он служит не для получения синего цвета, а как компонент белого для компенсации желтого оттенка из-за примесей железа. Однако синие пигменты используются в красках и чернилах, а соединения кобальта применяются для ускорения процесса окисления и высыхания красок на масляной основе. Соединения кобальта служат также катализаторами ряда органических реакций, из которых наибольшее значение имеют реакции гидроформилирования, гидрирования и дегидрирования (с. 459–461).

Кобальт также применяется при производстве магнитных сплавов; самый известный из них — сталь альнико, в состав которой, как видно из названия, входят алюминий, никель и кобальт. Этот сплав применяется для изготовления постоянных магнитов, мощность которых в ~25 раз больше по сравнению с обычными стальными магнитами.

Как уже отмечалось (с. 403), все платиновые металлы выделяют из концентратов, получаемых в виде «анодного шлама» или «конвертерного штейна». В классическом варианте процесса после отделения рутения и осмия кипячением удаляют избыточное количество окислителя, и иридий осаждают в виде $(NH_4)_2IrCl_6$, а родий — в виде $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$. В альтернативном экстракционном процессе (с. 472) $[IrCl_6]^{2-}$ экстрагируют органическими аминами, а родий остается в водной фазе и затем осаждается в виде $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Во всех случаях прокаливание в H_2 приводит к образованию металла в виде порошка или губки, затем он может быть превращен в плотную форму методами порошковой металлургии.

В 1996 г. потребление родия в странах Запада составило 14,2 т, а иридия — 3,8 т. Основная (более 90%) сфера применения родия сегодня — это катализаторы, например для автомобильных конвертеров и в виде фосфиновых комплексов в реакциях гидрирования и гидроформилирования, в которых он часто более эффективен, чем более привычные кобальтовые катализаторы. Иридий применяется для покрытия анодов в ячейках для производства хлора, а также как катализатор в производстве уксусной кислоты. В небольших масштабах он используется в специальных твердых сплавах.

26.2.3. Свойства элементов и простых веществ

Основные свойства этих трех элементов и их простых веществ приведены в табл. 26.1.

Все три металла блестящие, серебристые (кобальт с синеватым оттенком). Родий и иридий твердые, к кобальту это относится в меньшей степени, однако он значительно тверже железа. Родий и Ir обладают ГЦК-структурой, причем это первые элементы переходного ряда, имеющие такое строение. Данное обстоятельство согласуется с точкой зрения, основанной на расчетах в рамках зонной теории, согласно которой ГЦК-структура более устойчива, чем ОЦК и ГПУ, когда внешние

Таблица 26.1. Некоторые свойства элементов и простых веществ 9-й группы (кобальта, родия и иридия)

Свойство		Co	Rh	Ir
Атомный номер		27	45	77
Число природных изотопов		1	1	2
Атомная масса		58,933200(9)	102,90550(2)	192,217(3)
Электронная конфигурация		$[Ar]3d^74s^2$	$[Kr]4d^85s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^76s^2$
Электроотрицательность		1,8	2,2	2,2
Металлический радиус (КЧ 12), нм		0,125	0,134	0,1355
Эффективный ионный радиус (КЧ 6), нм	V	–	0,055	0,057
	IV	0,053	0,060	0,0625
	III	0,0545 (ls) 0,061 (hs) [a]	0,0665	0,068
	II	0,065 (ls) 0,0745 (hs) [a]	–	–
Т. пл., °С		1495	1960	2443
Т. кип., °С		3100	3760	4550(±100)
$\Delta H_{пл}$, кДж·моль$^{-1}$		16,3	21,6	26,4
$\Delta H_{исп}$, кДж·моль$^{-1}$		382	494	612(±13)
$\Delta H_{обр}$ (одноатомн. газ), кДж·моль$^{-1}$		425(±17)	556(±11)	669(±8)
Плотность (20 °С), г·см$^{-3}$		8,90	12,39	22,56
Удельное электрическое сопротивление (20 °С), мкОм·см		6,24	4,33	4,71

[a] ls — низкоспиновый, hs — высокоспиновый

d-орбитали почти заполнены. Кобальт также имеет аллотропную форму с этой структурой (β-форма), но она устойчива только при температуре выше 417 °С. Ниже этой температуры более устойчива ГПУ α-формы. Однако взаимное превращение этих двух аллотропных форм обычно идет медленно, и, поскольку β-форма может быть стабилизирована добавлением нескольких процентов железа, она также существует и при комнатной температуре. Конечно, это оказывает влияние на физические свойства и, несомненно, является причиной расхождений в численных оценках, приводимых для некоторых свойств даже для очень чистого кобальта. Напротив, атомные массы кобальта и родия определены с достаточно высокой точностью, поскольку каждый из этих элементов имеет только один встречающийся в природе изотоп. У кобальта это ^{59}Co; бомбардировка тепловыми нейтронами превращает его в радиоактивный изотоп ^{60}Co. Период полураспада последнего составляет 5,271 лет, при этом он, испуская β^-- и γ-лучи, превращается в нерадиоактивный ^{60}Ni. В качестве концентрированного источника γ-излучения он применяется во многих областях исследований, а также в медицине для лечения злокачественных опухолей. У иридия известны два стабильных изотопа: ^{191}Ir — 37,3% и ^{193}Ir — 62,7%.

Значения температур плавления, кипения и энтальпии атомизации ниже, чем у предшествующих элементов периодической системы. Причина, вероятно, в том, что $(n-1)d$-электроны все в большей степени входят в инертные электронные оболочки атомов. В первом ряду Co, подобно своим соседям Fe и Ni, относится к ферромагнетикам (в обеих аллотропных формах); хотя он не достигает такой высокой намагниченности насыщения, как железо, его температура Кюри (> 1100 °С) намного выше, чем у Fe (768 °С).

26.2.4. Химические свойства

Кобальт заметно менее химически активен по сравнению с железом, поэтому он не так резко отличается от более тяжелых членов своей группы. В обычных условиях он устойчив к атмосферному кислороду; при нагревании окисляется сначала до Co_3O_4, а при температуре выше 900 °С образуется CoO, который также можно получить действием пара на нагретый до красного каления металл. Кобальт достаточно медленно растворяется в разбавленных минеральных кислотах с образованием солей Co^{II}, а при нагревании реагирует с галогенами и другими неметаллами (B, C, P, As и S), но не взаимодействует с H_2 и N_2.

Родий и иридий также реагируют с кислородом и галогенами при температуре красного каления, однако эти реакции протекают медленно. Особенно примечательны эти металлы своей исключительной инертностью к кислотам, даже к царской

водке. Перевод металлического родия в растворимое состояние лучше всего осуществлять сплавлением с $NaHSO_4$. Этот процесс применяется в промышленном производстве. Действие на иридий окисляющих щелочных расплавов, таких как Na_2O_2 или $KOH + KNO_3$, приводит к образованию IrO_2, растворимого в царской водке. В качестве альтернативы можно привести способ, эффективный для обоих металлов. Он заключается в нагревании с конц. $HCl + NaClO_3$ в запаянной трубке при 125–150 °С.

В табл. 26.2 приведены примеры соединений этих элементов в разных степенях окисления. Наиболее примечателен тот факт, что по сравнению с аналогичными данными для предыдущих групп в этой группе диапазон степеней окисления меньше. В этом проявляется увеличение стабильности $(n-1)d$-электронов; их притяжение к ядру атома становится достаточно сильным и не позволяет элементам достичь высшей степени окисления, равной номеру группы. Степени окисления для Rh и Ir не превышают +6, а для Co — +5. Действительно, соединения, в которых степень окисления кобальта равна +4 и +5 или родия и иридия — +5 и +6, редки и весьма плохо изучены.

Для кобальта наиболее типичны степени окисления +2 и +3. Известны как $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, так и $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, однако последний — сильный окислитель, и в водном неподкисленном растворе он быстро разлагается, поскольку Co^{III} окисляет воду с выделением кислорода. Соответственно, в отличие от Co^{II}, Co^{III} образует мало простых солей, а те, которые все-таки образуются, неустойчивы. Однако Co^{III} непревзойден по количеству образуемых им координационных соединений, особенно с N-донорными лигандами. Практически все эти

Таблица 26.2. Степени окисления и стереохимия соединений кобальта, родия и иридия

Степень окисления	КЧ	Стереохимия	Co	Rh/Ir
−3	3		$[Co(CO)_3]^{3-}$	$[M(CO)_3]^{3-}$
−1 (d^{10})	4	Тетраэдр	$[Co(CO)_4]^-$	$[Rh(CO)_4]^-$, $[Ir(CO)_3(PPh_3)]^-$
0 (d^9)	4	Тетраэдр	$[Co(PMe_3)_4]$	
	6	Октаэдр	$[Co_2(CO)_8]$	$[M_4(CO)_{12}]$
1 (d^8)	2	Линейная	$[CoO_2]^{3-}$	
	3	Плоская (?)		$[RhCl(PCy_3)_2]$
		Т-образная форма		$[Rh(PPh_3)_3]^+$
	4	Плоский квадрат		$[RhCl(PPh_3)_3]$ $[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$
	5	Тригональная бипирамида	$[Co(NCMe)_5]^+$	$[RhH(PF_3)_4]$, $[Ir(CO)H(PPh_3)_3]$
		Квадратная пирамида	$[Co(NCPh)_5]^+$	
	6	Октаэдр	$[Co(bipy)_3]^+$	
2 (d^7)	2	Линейная	$[Co\{N(SiMe_3)_2\}_2]$	
	3	Плоская	$[Co\{N(SiMe_3)_2\}_2(PPh_3)]$	
	4	Тетраэдр	$[CoCl_4]^{2-}$	
		Плоский квадрат	[Co(phthalocyanine)]	$[RhCl_2\{P(o\text{-}MeC_6H_4)_3\}_2]$
	5	Тригональная бипирамида	$[CoBr\{N(C_2H_4NMe_2)_3\}]^+$	
		Квадратная пирамида	$[Co(CN)_5]^{3-}$	$[Rh_2(O_2CMe)_4]$
	6	Октаэдр	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	$[Rh_2(O_2CMe)_4(H_2O)_2]$
	8	Додекаэдр	$[Co(NO_3)_4]^{2-}$	
3 (d^6)	4	Тетраэдр	$[CoW_{12}O_{40}]^{5-}$	
	5	Тригональная бипирамида		$[IrH_3(PR_3)_2]$
		Квадратная пирамида	$[Co(corrole)(PPh_3)]$ [а)]	$[RhI_2Me(PPh_3)_2]$
	6	Октаэдр	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[MCl_6]^{3-}$
4 (d^5)	4	Тетраэдр	$[Co(1\text{-}norbornyl)_4]$ [б)]	
	6	Октаэдр	$[CoF_6]^{2-}$	$[MCl_6]^{2-}$
5 (d^4)	6	Октаэдр		$[MF_6]^-$
	7	Пентагональная бипирамида		$[IrH_5(PR_3)_2]$
6 (d^3)	6	Октаэдр		$[MF_6]$

[а)] corrole — макроцикл, включающий 4 пиррольных фрагмента; [б)] norbornyl — бицикло[2,2,1]гепт-1-ил.

комплексы низкоспиновые, так как t^6_{2g}-конфигурация дает особенно высокую ЭСКП (с. 456).

Следует ожидать, что влияние ЭСКП будет еще более выраженным для тяжелых элементов, поскольку у них параметр расщепления кристаллическим полем заметно больше. В результате степень окисления +3 наиболее характерна как для Rh, так и Ir, из простых аквaионов они образуют только $[M(H_2O)_6]^{3+}$. С π-акцепторными лигандами для Rh и Ir также хорошо известна степень окисления +1. Однако следует отметить, что сходство этих двух более тяжелых элементов меньше, чем в рассмотренных ранее группах переходных элементов. И хотя родий больше похож на иридий, чем на кобальт, между ними есть и существенные различия. В качестве примера можно привести степень окисления +4, довольно часто встречающуюся в соединениях иридия, но не родия. (Легкость, с которой иногда происходит переход $Ir^{IV} \rightleftharpoons Ir^{III}$, может вызывать досаду у химиков-синтетиков.)

Табл. 26.2 демонстрирует также уменьшение склонности этих элементов к образованию соединений с высокими координационными числами (по сравнению с группой железа); за исключением $[Co(NO_3)_4]^{2-}$, КЧ редко превышает 6. Можно также отметить выраженное нежелание образовывать оксоанионы (с. 445). Возможно, причина в том, что для их образования необходим переход π-электронов от атомов кислорода к металлу, а металлы становятся менее способны действовать как акцепторы π-электронов, по мере того как заполняются их d-орбитали.

Важное значение имеют гидридокомплексы всех трех элементов, в которых они могут быть в разных формальных степенях окисления; особенно велика их роль в гомогенном катализе (в качестве катализаторов и промежуточных соединений в каталитических циклах).

26.3. Соединения кобальта, родия и иридия

Бинарные бориды (т. 1, с. 147) и карбиды (т. 1, с. 280) уже были рассмотрены.

26.3.1. Оксиды и сульфиды

Вследствие меньшего разнообразия степеней окисления элементы этой группы образуют меньше оксидов, чем элементы предыдущих групп. Известны по два оксида кобальта (CoO, Co_3O_4) и родия (Rh_2O_3, RhO_2) и единственный оксид иридия (IrO_2), хотя ранее сообщалось и о неочищенном полуторном оксиде Ir_2O_3 (см. ниже). Триоксиды этих металлов не получены.

В этой группе единственный оксид металла в степени окисления +2 — CoO. Его получают в виде оливково-зеленого порошка при сильном нагревании металла на воздухе или с паром. Другой способ его получения состоит в нагревании гидроксида, карбоната или нитрата в отсутствие воздуха. Он обладает структурой каменной соли и является антиферромагнетиком при температуре ниже 289 K. Взаимодействие его с SiO_2 и Al_2O_3 используют для получения пигментов, применяемых при производстве керамики. CoO устойчив на воздухе при комнатной температуре и при температуре выше 900 °C, однако при нагревании, например, до температуры 600–700 °C он превращается в черный Co_3O_4. Этот оксид соответствует формуле $Co^{II}Co_2^{III}O_4$ и обладает структурой нормальной шпинели, в которой ионы Co^{II} занимают тетраэдрические, а ионы Co^{III} — октаэдрические пустоты внутри КПУ оксид-ионов. Этого следовало ожидать (с. 409), поскольку при размещении ионов с конфигурацией d^6 в октаэдрических позициях переход в низкоспиновую конфигурацию приводит к существенному выигрышу в ЭСКП. Способность Co_3O_4 поглощать кислород и, возможно, удерживание воды при его получении из гидроксида дали основание предполагать, что существует также оксид Co_2O_3, однако неизвестно, насколько эти утверждения достоверны. Окисление $Co(OH)_2$ или добавление водного раствора щелочи к комплексу кобальта(III) приводит к образованию темно-коричневой массы, которая при высушивании при 150 °C фактически дает гидроксид-оксид кобальта(III) CoO(OH).

Нагревание металлического родия или его трихлорида в кислороде при 650 °C или даже просто нагревание тринитрата приводит к образованию темно-серого Rh_2O_3, обладающего структурой корунда (т. 1, с. 232); это единственный устойчивый оксид родия. Желтый осадок, образующийся при добавлении щелочи к водным растворам родия(III), на самом деле представляет собой $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$, а не собственно гидроксид. Электролитическое окисление растворов Rh^{III} и добавление щелочи приводят к образованию желтого осадка $RhO_2 \cdot 2H_2O$, однако попытки обезводить его дают Rh_2O_3. Черный безводный RhO_2 удобнее всего получать нагреванием Rh_2O_3 в кислороде под давлением; он обладает структурой рутила, но недостаточно хорошо изучен.

В случае иридия ситуация обратная: именно черный диоксид IrO_2 со структурой рутила (с. 299) — единственный достоверно установленный оксид этого металла. Его получают при нагревании металла в кислороде или обезвоживанием осадка, образующегося при добавлении щелочи к водному раствору $[IrCl_6]^{2-}$. Однако трудно избежать присутствия примесей или непрореагировавшего металла, или щелочи. Полагали, что другой оксид, Ir_2O_3, образуется при прокаливании K_2IrCl_6 с $NaCO_3$ или, в виде гидрата, при добавлении KOH к водному раствору $K_3[IrCl_6]$ в атмосфере CO_2. Однако, даже если это соединение действительно существует, оно всегда содержит примеси и легко окисляется до IrO_2.

Оксоанионы для металлов этой группы не характерны, исключениями служат неустойчивые ионы $[Co^VO_4]^{3-}$ и $[Co^{II}O_3]^{4-}$. Нагревание смесей соответствующих оксидов в кислороде или на воздухе под давлением приводит к образованию веществ состава $M^I_3CoO_4$. Эта формула, а также их окислительные свойства позволяют предположить присутствие Co^V. При нагревании CoO с 2,2 моль Na_2O при 550 °C в запаянной трубке в атмосфере аргона образуются ярко-красные кристаллы $Na_4Co^{II}O_3$. Соединение немедленно гидролизуется при контакте с влагой атмосферы. Оно примечательно тем, что содержит дискретные плоские ионы $[CoO_3]^{4-}$, напоминающие карбонат-ион (Co–O 0,186±0,006 нм), и похоже на красный оксоферрат(II) $Na_4[FeO_3]$. Известен также блестящий красный тетракобальтат(II) $Na_{10}[Co_4^{II}O_9]$, анион которого аналогичен *катена*-тетракарбонату $[C_4O_9]^{2-}$. Продолжительное нагревание IrO_2 с Li_2O приводит к образованию Li_2IrO_3, который при нагревании с 2,2 моль Na_2O при 800 °C в течение 71 сут дает прозрачные красные кристаллы Na_4IrO_4. В этих кристаллах Ir(IV) окружен квадратом из четырех ионов O^{2-} (Ir–O 0,1902 нм) [4].

Сульфидов металлов 9-й группы описано больше, однако не все из них подробно изучены. Кобальт образует CoS_2 со структурой пирита (с. 36), Co_3S_4 со структурой шпинели (т. 1, с. 236) и $Co_{1-x}S$ со структурой NiAs (т. 1, с. 519), последний сульфид с дефицитом кобальта. Все они, подобно Co_9S_8 и соответствующим селенидам и теллуридам, обладают металлическими свойствами. Сульфиды родия и иридия примечательны главным образом своей инертностью, особенно по отношению к кислотам. Большинство из них обладает полупроводниковыми свойствами. Это дисульфиды MS_2, получаемые из простых веществ; «полуторные» сульфиды (сесквисульфиды) M_2S_3, образующиеся при пропускании H_2S через водные растворы M^{III}; Rh_2S_5 и IrS_3, получаемые нагреванием смеси $MCl_3 + S$ при 600 °C. Известны также многочисленные нестехиометрические селениды и теллуриды.

Из-за предполагаемой каталитической и биологической роли металлосерных кластеров было получено несколько таких соединений кобальта. Обычно их синтез осуществляют действием H_2S или M_2S (M — щелочной металл) на неводный раствор подходящего соединения кобальта (которое часто содержит фосфин, или реакцию проводят в присутствии фосфина). Диамагнитный $[Co_6S_8(PR_3)_6]$ (R = Et, Ph) представляет собой октаэдр из атомов металла (расстояния Co–Co ~0,2817–0,2894 нм), каждая грань которого «накрыта» μ_3-S-атомами [5]; этот комплекс легко вступает в окислительно-восстановительные реакции.

$$[Co_6S_8(PR_3)_6] \rightleftharpoons [Co_6S_8(PR_3)_6]^+$$

На то, что можно синтезировать целый ряд таких кластеров, указывают данные [6] масс-спектрометрии: анализ продуктов лазерной абляции CoS показал присутствие не менее 83 газообразных ионов состава от $[CoS_2]^-$ до $[Co_{38}S_{24}]^-$.

26.3.2. Галогениды

Известные галогениды элементов этой группы приведены в табл. 26.3. Видно, что, за исключением CoF_3, CoF_4 и весьма сомнительных тетрагалогенидов иридия, они распределяются по трем типам:

а) высшие фториды Ir и Rh;
б) полный набор тригалогенидов Ir и Rh;
в) дигалогениды кобальта

Октаэдрические гексафториды получают прямым взаимодействием простых веществ. Это летучие, очень реакционноспособные, вызывающие коррозию твердые вещества, причем RhF_6 — наименее устойчив из всех гексафторидов платиновых металлов. Он реагирует со стеклом даже после тщательного высушивания. Гексафториды термически неустойчивы, их необходимо вымораживать из горячих газовых реакционных смесей, иначе они разлагаются.

Пентафториды Ir и Rh можно получить осторожной термической диссоциацией гексафторидов. Они также очень реакционноспособны и представляют собой твердые вещества соответственно темно-красного и желтого цвета с такой же тетрамерной структурой, как у $[RuF_5]_4$ и $[OsF_5]_4$ (с. 413).

Тетрафторид RhF_4 — фиолетово-красное твердое вещество; обычно его синтезируют действием

Таблица 26.3. Галогениды кобальта, родия и иридия

Степень окисления	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
+6	RhF_6 черный, т. пл. 70 °C			
	IrF_6 желтый, т. пл. 44 °C т. кип. 53 °C			
+5	$[RhF_5]_4$ темно-красный			
	$[IrF_5]_4$ желтый, т. пл. 104 °C			
+4	CoF_4			
	RhF_4 фиолетово-красный			
	IrF_4 темно-коричневый	$IrCl_4$?	$IrBr_4$?	IrI_4 ?
+3	CoF_3 светло-коричневый			
	RhF_3 красный	$RhCl_3$ красный	$RhBr_3$ красно-коричневый	RhI_3 черный
	IrF_3 черный	$IrCl_3$ красный	$IrBr_3$ красно-коричневый	IrI_3 темно-коричневый
+2	CoF_2 розовый, т. пл. 1200 °C	$CoCl_2$ голубой, т. пл. 724 °C	$CoBr_2$ зеленый, т. пл. 678 °C	CoI_2 иссиня-черный, т. пл. 515 °C

сильного фторирующего агента BrF_3 на $RhBr_3$. С аналогичным соединением IrF_4 связана интригующая и поучительная история [7]. Впервые о его существовании было сообщено в 1929 г., затем снова в 1956 г. Однако, как было показано в 1965 г., на самом деле это был неизвестный ранее IrF_5. Сейчас IrF_4 получают (1974 г.) восстановлением IrF_5 стехиометрическим количеством иридиевой черни:

$$4IrF_5 + Ir \xrightarrow{400\,°C} 5IrF_4$$

Темно-коричневый продукт диспропорционирует при температуре выше 400 °C на IrF_3 и летучий IrF_5. Его структура состоит из октаэдров $\{IrF_6\}$ с четырьмя обобществленными атомами F (по одному с разными группами $\{IrF_6\}$), при этом пара *цис*-вершин остается неподеленной: по существу это структура типа рутила (с. 299), в которой атомы металла через один удалены из сочлененных по ребрам цепей. Это был первый пример трехмерной структуры у тетрафторида [7]. Сообщалось о выделении всех других тетрагалогенидов иридия, однако обоснованность этих сообщений сомнительна. Это несколько неожиданно, поскольку степень окисления +4 обычна для иридия, и, кроме того, хорошо известны анионы $[IrX_6]^{2-}$ (X = F, Cl, Br).

Однако наиболее известны и устойчивы из галогенидов Rh и Ir тригалогениды. Тригалогениды Rh разного цвета: от красного RhF_3 до черного RhI_3. За исключением последнего, который синтезируют действием водного раствора KI на трибромид, их можно получить в безводном состоянии прямой реакцией простых веществ. Структура RhF_3 подобна структуре ReO_3 (с. 379), тогда как $RhCl_3$ изоморфен $AlCl_3$ (т. 1, с. 224). Безводные тригалогениды обычно весьма инертны и нерастворимы в воде. Однако, за исключением трииодида, существующего только в такой форме, «мокрыми методами» можно получить растворимые в воде гидраты. $RhF_3 \cdot 6H_2O$ и $RhF_3 \cdot 9H_2O$ можно выделить из водных растворов Rh^{III}, подкисленных HF. Их водные растворы окрашены в желтый цвет, возможно, из-за присутствия ионов $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$. Темно-красный расплывающийся $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ — наиболее распространенное соединение родия и обычное исходное вещество для синтеза других соединений родия. Его удобней всего получать из губчатого металла, нагреваемого с KCl в потоке Cl_2, с последующей экстракцией водой. Раствор содержит $K_2[Rh(H_2O)Cl_5]$, а после обработки KOH в осадок выпадает водный Rh_2O_3, который можно растворить в соляной кислоте, а затем раствор выпарить досуха. $RhBr_3 \cdot 2H_2O$ также образуется при обработке металла соляной кислотой и бромом.

Тригалогениды иридия очень похожи на тригалогениды родия. Безводный IrF_3 получают восста-

новлением IrF_6 металлом, $IrCl_3$ и $IrBr_3$ — нагреванием простых веществ, а IrI_3 — нагреванием его гидрата в вакууме. Растворимые в воде гидраты трихлорида, трибромида и трииодида получают растворением гидратированного Ir_2O_3 в соответствующей кислоте; подобно трихлориду родия, $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ служит удобным исходным веществом для получения других соединений иридия.

Сообщалось о низших галогенидах Rh и Ir; и хотя нельзя с полной уверенностью утверждать, что они не существуют, нужны дополнительные исследования. Несомненно, что степень окисления +2 наиболее типична для кобальта. За исключением сильного окислителя CoF_3 (светло-коричневый порошок, изоморфный с $FeCl_3$, продукт реакции F_2 и $CoCl_2$ при 250 °C) и CoF_4 (идентифицирован [8] в газовой фазе масс-спектрометрически в форме катиона с зарядом +1 после нагревания CoF_3 и TbF_4 до 600–680 K). Остальные известные галогениды кобальта относятся к дигалогенидам. Во всех дигалогенидах кобальт октаэдрически координирован. Безводные соединения готовят сухими методами: CoF_2 (розовый) — нагреванием $CoCl_2$ в HF; $CoCl_2$ (голубой) и $CoBr_2$ (зеленый) — взаимодействием галогенов с нагретым металлом; CoI_2 (иссиня-черный) — действием HI на нагретый металл. Фторид лишь слегка растворим в воде, однако другие галогениды растворяются легко и образуют растворы, из которых можно провести кристаллизацию гексагидратов розового или красного цвета. Эти растворы удобнее получать растворением металла, оксида или карбоната в соответствующей галогеноводородной кислоте. Хлорид широко используется в качестве индикатора в осушителе (силикагеле), поскольку его безводная голубая форма становится розовой по мере гидратирования (с. 457).

Отсутствие у этих металлов склонности к образованию оксоанионов уже было отмечено; очевидно, это относится и к оксогалогенидам: ни один из них не был идентифицирован.

26.3.3. Комплексные соединения

Химия соединений со степенью окисления выше IV весьма ограниченна. Если не считать RhF_6 и IrF_6, то это в основном соли анионов $[RhF_6]^-$ и $[IrF_6]^-$. Их получают соответственно действием F_2 на $RhCl_3$ и KF под давлением [9] и фторированием низшего галогенида иридия при помощи BrF_3 в присутствии галогенида соответствующего катиона. Гидридокомплексы иридия в формальной степени окисления +V получают реакцией $LiAlH_4$ или $LiBH_4$ с соединениями Ir^{III} в присутствии фосфиновых или циклопентадиенильных лигандов. В качестве примеров можно привести $[IrH_5(PR_3)_2]$, в котором пять атомов водорода расположены в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды, и «полусэндвич» $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)IrH_4]$.

Степень окисления IV (d^5)

Можно назвать лишь несколько примеров соединений кобальта в этой степени окисления, в их числе некоторые фторпроизводные и смешанные оксиды металлов, чистота которых вызывает сомнения. Самое примечательное соединение — термически устойчивый тетраалкил[Co(1-норборнил)$_4$] коричневого цвета. Синтезированный по реакции Li(1-норборнил) с $CoCl_2$, это единственное из серии подобных соединений, полученных для первого ряда переходных металлов от Ti до Co, структура которого была изучена [10]. Комплекс тетраэдрический, и при конфигурации d^5 его магнитный момент (при комнатной температуре) 1,89 μ_B, указывает на то, что он низкоспиновый. Это первый пример такого рода среди тетраэдрических комплексов переходных металлов первого ряда. Комплексы родия(IV) ограничиваются солями легко гидролизующегося окислителя $[RhX_6]^{2-}$ (X = F, Cl); $Cs_2[RhCl_6]$ — твердое вещество зеленого цвета, одно из немногих, чье существование было твердо установлено [11]. Заметную устойчивость проявляет только иридий(IV).

Соли $[IrX_6]^{2-}$ (X = F, Cl, Br) сравнительно устойчивы, их цвет с увеличением атомной массы галогена меняется от красного через красновато-черный до синевато-черного. $[IrF_6]^{2-}$ получают восстановлением $[IrF_6]^-$, $[IrCl_6]^{2-}$ — окислением $[IrCl_6]^{3-}$ хлором, а $[IrBr_6]^{2-}$ — замещением лигандов комплекса $[IrCl_6]^{2-}$ бромид-ионами в водном растворе. Гексахлороиридаты, были объектом многочисленных исследований магнитных свойств. Их магнитные моменты при комнатной температуре несколько ниже спинового значения для конфигурации t_{2g}^5 (1,73 μ_B) и уменьшаются при понижении температуры. Это явление интерпретировали как результат антиферромагнитного взаимодействия по сверхобменному механизму между соседними ионами Ir^{IV} через промежуточные атомы хлора. Более важно другое наблюдение: в 1953 г. в короткой, но ставшей классической работе [12] Дж. Оуэн и К. Стивенс сообщили о сверхтонкой структуре сигнала ЭПР, полученного от твердых растворов

$(NH_4)_2[IrCl_6]$ в изоморфном, но диамагнитном $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Объясняется это влиянием ядер хлора. Величина расщепления позволила сделать вывод о том, что единственный неспаренный электрон, который, по-видимому, представляет собой один из d^5-электронов металла, на самом деле лишь около 80% времени проводит на атоме металла, а остальное время делит поровну между шестью лигандами Cl. Это было первым недвусмысленным доказательством того, что *d*-электроны металла способны передвигаться на молекулярные орбитали всего комплекса, что подразумевает наличие не только σ-, но и π-связывания.

В водном растворе галогенидные ионы комплекса $[IrX_6]^{2-}$ могут быть вытеснены растворителем: сообщалось о выделении ряда аквазамещенных производных. В число комплексов Ir^{IV} с O-донорными лигандами входят также $[IrCl_4(C_2O_4)]^{2-}$, полученный окислением оксалатных комплексов Ir^{III} хлором, и Na_2IrO_3, полученный сплавлением Ir с Na_2CO_3.

Необходимо также упомянуть о двух интересных трехъядерных комплексах: $K_{10}[Ir_3O(SO_4)_9]\cdot 3H_2O$, полученный кипячением Na_2IrCl_6 и K_2SO_4 в концентрированной серной кислоте, и $K_4[Ir_3N(SO_4)_6(H_2O)_3]$, полученный кипячением Na_3IrCl_6 и $(NH_4)_2SO_4$ в концентрированной серной кислоте. Их структура показана на рис. 26.1, она аналогична структуре основных карбоксилатов $[M_3^{III}O(O_2CR)_6L_3]^+$ (см. рис. 23.9).

Оксочастица формально содержит один ион Ir^{IV} и два иона Ir^{III}, а нитридо-комплекс — два иона Ir^{IV} и один ион Ir^{III}, однако в обоих случаях заряды, возможно, делокализованы по всему комплексу.

Степень окисления III (d^6)

Для всех трех элементов эта степень окисления дает наибольшее разнообразие соединений, в том числе и широкий спектр кинетически инертных

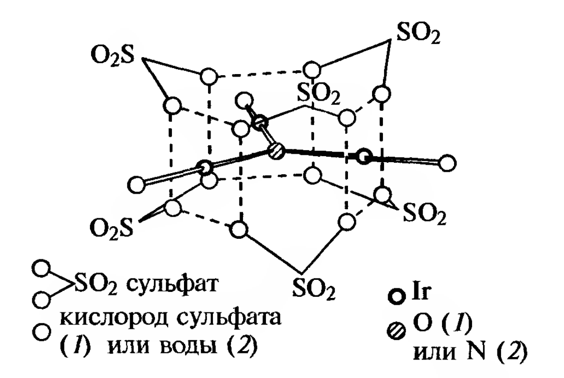


Рис. 26.1. Трехъядерная структура $[Ir_3O(SO_4)_9]^{10-}$ (*1*) и $[Ir_3N(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$ (*2*)

комплексов. Как уже говорилось, практически все они низкоспиновые и октаэдрические, причем основное стабилизирующее влияние оказывает высокое значение ЭСКП, отвечающее конфигурации t_{2g}^6 ($(12/5)\Delta_o$, максимально возможное для любой конфигурации d^x). Даже $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ низкоспиновый, однако он настолько сильный окислитель, что неустойчив в водных растворах; можно выделить лишь несколько гидратов простых солей, таких как синий $Co_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$ и $MCo(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ (M = K, Rb, Cs, NH_4), которые содержат гексаакваион, а также $CoF_3\cdot 3,5H_2O$. Столь малое число простых солей кобальта(III) резко контрастирует с широкой распространенностью его комплексов, особенно N-донорными лигандами [13]. Очевидно, что не только высокое значение ЭСКП влияет на устойчивость соединений кобальта в этой степени окисления.

Табл. 26.4 демонстрирует чувствительность восстановительного потенциала пары Co^{III}/Co^{II} к природе лиганов, присутствие которых делает Co^{II} неустойчивым по отношению к кислороду воздуха. Полагают, что особенно сильное влияние иона CN, с одной стороны, обусловлено способностью его свободных π*-орбиталей принимать заряд от заполненных t_{2g}-орбиталей металла, а с другой — его эффективностью в качестве σ-донора (повышенной отчасти благодаря отрицательному заряду). Изменения E° даже больше, чем у пары Fe^{III}/Fe^{II} (с. 421), хотя при сравнении двух систем необходимо помнить, что степень окисления, которую можно стабилизировать низкоспиновой конфигурацией t_{2g}^6, для кобальта равна +3, а для железа — только +2. Тем не менее результат увеличения pH практически одинаков, причем «гидроксид» M^{III} для обоих металлов гораздо менее растворим, чем «гидроксид» M^{II}. Для кобальта E° уменьшается с 1,83 до 0,17 В:

$$Co^{III}O(OH) + H_2O + e^- \rightleftharpoons Co^{II}(OH)_2 + OH^- \qquad E^\circ = 0,17\ В$$

тем самым облегчая окисление Co(III).

Комплексы кобальта(III), подобно комплексам хрома(III) (с. 359), кинетически инертны, поэтому предпочтительнее использовать непрямые методы получения. Чаще всего лиганд добавляют к водному раствору соответствующей соли кобальта(II) и получаемый при этом комплекс кобальта(II) окисляют каким-либо удобным окислителем, нередко (при использовании N-донорного лиганда) в присутствии катализатора типа активного древесного угля. Часто в качестве окислителя используют мо-

Таблица 26.4. Стандартные потенциалы восстановления для некоторых пар Co^{III}/Co^{II} в кислом растворе

Пара	E°, В
$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(H_2O)_6]^{2+}$	1,83
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Co(C_2O_4)_3]^{4-}$	0,57
$[Co(edta)]^- + e^- \rightleftharpoons [Co(edta)]^{2-}$	0,37
$[Co(bipy)_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(bipy)_3]^{2+}$	0,31
$[Co(en)_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(en)_3]^{2+}$	0,18
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$	0,108
$[Co(CN)_6]^{3-} + H_2O + e^- \rightleftharpoons [Co(CN)_5(H_2O)]^{3-} + CN^-$	−0,8
$^1/_2O_2 + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	1,229

лекулярный кислород, для этого через раствор в течение нескольких часов просто продувают поток воздуха. Во многих случаях тот же результат, но быстрее достигается при использовании водных растворов H_2O_2.

Амминные комплексы кобальта, число которых огромно, были среди первых систематически изученных координационных соединений[1]. Несомненно, это наиболее изученный класс комплексов кобальта(III). Процесс окисления водных смесей CoX_2, NH_4X и NH_3 (X = Cl, Br, NO_3 и т.д.) можно, меняя условия и соотношение реагентов, применять для приготовления таких комплексов, как $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_4X_2]^+$. Число таких соединений дополнительно увеличивается благодаря замещению X на другие анионные или нейтральные лиганды. Из-за инертности соединений реакции замещения идут медленно (для установления равновесия необходимы часы и дни). По этой причине их можно изучать обычными аналитическими методами, и они стали постоянными объектами кинетических исследований. По-видимому, прямая и обратная реакции пентаамминов

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + X^-$$

стали наиболее тщательно изученными реакциями замещения, во всяком случае для октаэдрических комплексов. Более того, выделение *цис*- и *транс*-изомеров тетраамминов (с. 255) было важной частью классического установления Вернером октаэдрической структуры комплексов с КЧ 6. Кинетическую инертность кобальта(III) использовал также Г. Таубе для демонстрации внутрисферного механизма переноса электронов (см. дополнение 26.1).

Соединения, аналогичные амминным комплексам кобальта, можно получить при использовании хелатных аминов, таких как этилендиамин или бипиридил. Они также играли важную роль в изучении стереохимии комплексов. Так, *цис*-$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$ в 1911 г. был разделен Вернером на оптические изомеры *d* (+) и *l* (−), тем самым было продемонстрировано всем сомневающимся, за исключением некоторых наиболее упорных, его октаэдрическое строение[2]. Позднее была определена абсолютная конфигурация одного из оптических изомеров $[Co(en)_3]^{3+}$ (см. дополнение 26.2).

Еще один N-донорный лиганд, образующий чрезвычайно устойчивые комплексы, — ион NO_2^-; наиболее известный его комплекс — оранжевый гексанитритокобальтат(III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$, водные растворы которого использовались в классическом анализе для количественного осаждения K^+ в виде $K_3[Co(NO_2)_6]$. При добавлении фторид-ионов получают $K_3[CoF_6]$; его анион весьма примечателен: это единственный гексагалогенокобальтат(III), кроме того, комплекс высокоспиновый и парамагничный (магнитный момент при комнатной температуре равен ~5,8 μ_B).

[1] Обычно первым синтезом комплекса кобальта(III) считают опыты Б.М. Тассаэрта, который в 1798 г. обнаружил, что водные растворы хлорида кобальта(II) в аммиаке постепенно становятся коричневыми на воздухе, а при кипячении приобретают винно-красный цвет. Позднее стало понятно, что в данном случае речь идет не об одном комплексе и что, варьируя относительные концентрации аммиака и хлорид-иона, можно выделить комплексы $CoCl_3 \cdot xNH_3$ (x = 6, 5 и 4).

[2] В то время убеждение, что оптическая активность может быть обусловлена только атомами углерода, было настолько глубоко укоренившимся, что в качестве причины рассматривался этилендиамин, несмотря на то что сам он оптически неактивен. Противодействие перестало быть таким непримиримым только после разделения Вернером чисто неорганического вещества (с. 256).

15—2867

Дополнение 26.1. Реакции с переносом электронов (окислительно-восстановительные)

Перенос заряда от одной частицы к другой может осуществляться по одному из двух механизмов.

1. *Внешнесферный.* Перенос электрона от одного реагента к другому происходит без изменений в их координационных сферах. Такой механизм вероятен в том случае, если оба реагента координационно насыщены. Можно с уверенностью утверждать, что этот вариант имеет место, если скорость окислительно-восстановительного процесса больше скорости реакций замещения (переноса лиганда) для рассматриваемых частиц. Примером может служить реакция

$$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} + [Ir^{IV}Cl_6]^{2-} \rightleftharpoons [Fe^{III}(CN)_6]^{3-} + [Ir^{III}Cl_6]^{3-}$$

Наблюдаемая скорость для реакций этого типа обычно описывается кинетическим уравнением первого порядка по каждому из реагентов. Проводились широкие теоретические исследования, наиболее значительны из них работы Р. Маркуса и Н. Хаша. Подробнее они обсуждаются в специальных изданиях [14].

2. *Внутрисферный.* В этом случае два реагента сначала образуют мостиковый комплекс (*предшественник*); затем внутримолекулярный перенос электрона приводит к *преемнику*, который в свою очередь, диссоциирует с образованием продуктов реакции*). Впервые это продемонстрировал Г. Таубе. Он исследовал окисление $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ с помощью $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ и выяснил, что оно происходит следующим образом:

$$[Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+} + [Co^{III}Cl(NH_3)_5]^{2+} \rightleftharpoons [(H_2O)_5Cr^{II}\text{–}Cl\text{–}Co^{III}(NH_3)_5]^{4+}$$

«предшественник»

$\Big\Downarrow$ перенос электрона

$$[Cr^{III}(H_2O)_5Cl]^{2+} + [Co^{II}(NH_3)_5H_2O]^{2+} \xleftarrow{H_2O} [(H_2O)_5Cr^{III}\text{–}Cl\text{–}Co^{II}(NH_3)_5]^{4+}$$

«преемник»

$\big\downarrow H_2O, H^+$

$$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 5NH_4^+$$

Элегантность этой демонстрации обусловлена подбором реагентов, не допускающим других механизмов протекания процесса. Как известно, частицы Cr^{II} (d^4) и Co^{II} (d^7) лабильны (склонны к реакциям замещения), а частицы Cr^{III} (d^3) и Co^{III} (низкоспиновый, d^6) инертны. Только в том случае, если электронному переносу предшествует образование мостикового интермедиата, удается заставить инертный кобальтсодержащий комплекс отдать лиганд Cl^- и тем самым способствовать образованию инертного комплекса хрома. Подтверждением, что электронный перенос не идет по «внешнесферному» механизму с последующей потерей комплексом хрома Cl^-, служит тот факт, что при добавлении $^{36}Cl^-$ к раствору он не появляется в конечном комплексе хрома.

Демонстрация переноса лиганда имеет решающее значение для доказательства того, что конкретная реакция протекает по внутрисферному механизму; перенос лиганда действительно обычен для внутрисферных окислительно-восстановительных реакций. Однако это не является *главным* признаком *всех* реакций такого типа.

Наблюдаемая скорость как для внутрисферных, так и для внешнесферных реакций обычно описывается уравнением первого порядка по каждому из реагентов, однако это не указывает на то, какая именно стадия играет роль лимитирующей. Более подробную информацию следует искать в специальных изданиях [14].

За исследования в этой области Таубе и Маркус были удостоены Нобелевской премии по химии соответственно в 1983 и 1992 гг.

*) В отечественной литературе термины «предшественник» и «преемник» обычно не употребляются. — *Прим. перев.*

Комплекс $[Co(CN)_6]^{3-}$ уже упоминался выше. Это очень устойчивое соединение, инертное к действию щелочей. Подобно $[Fe(CN)_6]^{4-}$, у которого также конфигурация t_{2g}^6, оно считается нетоксичным.

Комплексы кобальта(III) с O-донорными лигандами обычно менее устойчивы, чем комплексы с N-донорными лигандами, хотя темно-зеленые комплексы $[Co(acac)_3]$ и $M^I_3[Co(C_2O_4)_3]$, образованные хелатными лигандами ацетилацетонатом и оксалатом, достаточно устойчивы. Однако другие карбоксилатные комплексы, например ацетатные, менее устойчивы; они участвуют в ряде каталитических реакций окисления с участием карбоксилатов Co^{II}.

Заметное различие комплексов хрома(III) и кобальта(III) заключается в меньшей склонности последних к гидролизу, хотя хорошо известен частичный гидролиз, приводящий к образованию полиядерных амминных комплексов кобальта с мостиковыми OH^--группами. В качестве мостиков часто встречаются группы NH_2^-, NH^{2-} и NO_2^-, известны частицы с одинарными, двойными и тройными мостиками, например:

Дополнение 26.2. Определение абсолютной конфигурации

Относительно легко отличить оптический изомер от его зеркального отражения, поскольку они вращают плоскость поляризованного света в противоположных направлениях (с. 260). Однако проблема определения их абсолютной конфигурации долгое время не поддавалась усилиям химиков. Обычный рентгеноструктурный анализ не различает их. Однако Ж. Бийво разработал метод дифракции на краю поглощения (или аномального рассеяния), который позволил различить оптические изомеры. В этом методе длина волны рентгеновских лучей подбирается таким образом, чтобы она соответствовала электронному переходу центрального атома металла. В этих условиях происходит изменение фаз дифрагируемых лучей, причем это изменение разное для двух изомеров. Понимание сущности данного явления позволяет не только различать изомеры, но и определять их конфигурации. Если таким способом определена абсолютная конфигурация какого-то комплекса, его можно использовать как стандарт для определения абсолютной конфигурации других похожих комплексов более простым методом сравнения их *дисперсии оптического вращения* (ДОВ) и кривых *кругового дихроизма* (КД) [15].

Обычные измерения оптической активности основаны на способности оптически активного вещества вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света, причем удельное оптическое вращение α_m задается формулой

$$\alpha_m = \frac{\alpha V}{ml} \text{ рад} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$$

где α — наблюдаемый угол вращения, V — объем, m — масса, l — длина пути лучей.

Сущность этого явления заключается в том, что плоскополяризованный свет можно рассматривать как комбинацию левого и правого циркулярно поляризованных лучей, а природа оптически активного вещества такова, что при прохождении через него один луч преодолевает зону большей электронной плотности, чем другой. В результате этот луч замедляется относительно второго, и оба компонента расходятся по фазе, т.е. плоскость поляризации света поворачивается. Если варьировать длину волны поляризованного света и построить график зависимости α_m от длины волны, то получится кривая, известная как кривая *дисперсии оптического вращения*. Для тех длин волн, при которых вещество прозрачно, α_m практически постоянно, т.е. кривая ДОВ плоская. Что же происходит, когда длина волны света соответствует длине волны, поглощаемой данным веществом?

При поглощении света в молекулах вещества происходит возбуждение электронов, что вызывает смещение электронного заряда. Из-за различия путей прохождения через молекулу два циркулярно поляризованных луча света порождают такое возбуждение в разной степени и, следовательно, поглощаются в разной степени. Можно измерить разницу коэффициентов поглощения $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{лев}} - \varepsilon_{\text{прав}}$. Это явление называют *круговым дихроизмом*. Если построить график зависимости $\Delta\varepsilon$ от длины волны, то $\Delta\varepsilon = 0$ при значениях длин волн, где нет поглощения, и проходит через максимум или минимум там, где происходит поглощение. Наряду с этими изменениями КД было обнаружено, что поведение кривой ДОВ подобно первой производной, равной нулю при максимальном поглощении (рис. А). Это изменение знака α_m подчеркивает важность указания длины волны света при классификации оптических изомеров как (+) или (–), поскольку знак может измениться на противоположный просто при использовании света с другой длиной волны*).

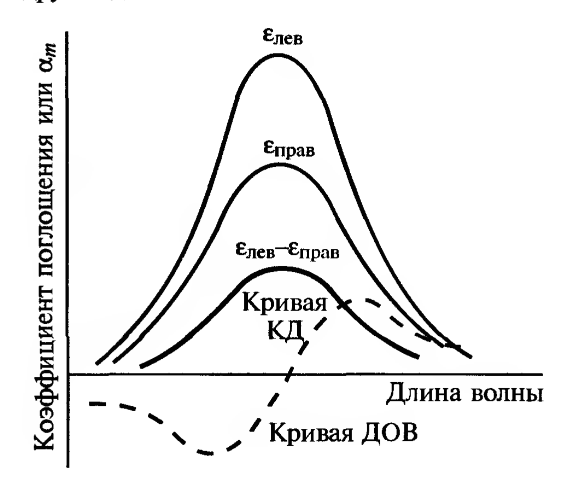


Рис. А. Графическое представление эффекта Коттона (точнее, «положительного» эффекта Коттона. «Отрицательный» эффект наблюдается в том случае, если кривая КД имеет минимум, а кривая ДОВ обратна приведенной на рисунке).

Поведение кривых КД и ДОВ вблизи полосы поглощения называют *эффектом Коттона* в честь французского физика Э. Коттона, который открыл это явление в 1895 г. Его значение заключается в том, что у молекул с одинаковой абсолютной

*) Возможно, ситуация не так драматична, как это представлено здесь, поскольку одиночные измерения α_m обычно производят на D-линии натрия (589,6 нм). Тем не менее, естественно, лучше указывать длину волны, чем предполагать, что это и так понятно.

конфигурацией эффект Коттона проявляется одинаково для одного и того же *d–d*-поглощения. Кроме того, если известна конфигурация одного соединения, то путем сравнения можно установить конфигурацию соединений, ***очень похожих*** на него.

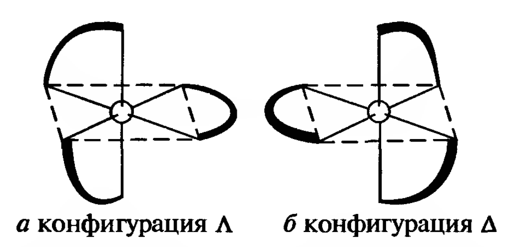


Рис. Б. Абсолютная конфигурация оптических изомеров трис(хелатного) комплекса типа $[Co(en)_3]^{3+}$: *а* — конфигурация Λ, *б* — конфигурация Δ.

Оптический изомер $[Co(en)_3]^{3+}$, упомянутый в основном тексте, — это изомер $(+)_{NaD}$ с левой (*laevo*) винтовой осью (см. рис. Б,*а*) и, согласно рекомендациям ИЮПАК, он обозначается символом Λ. Он противоположен своему зеркальному отражению (рис. Б,*б*) с правой (*dextro*) винтовой осью, который обозначается символом Δ.

ярко-синий $[(NH_3)_5Co{-}NH_2{-}Co(NH_3)_5]^{5+}$

гранатово-красный $[(NH_3)_4Co(\mu\text{-}OH)_2Co(NH_3)_4]^{4+}$ (два мостика OH)

и красный $[(NH_3)_3Co(\mu\text{-}NH_2)(\mu\text{-}OH)_2Co(NH_3)_3]^{3+}$ (мостики NH_2, OH, OH)

Возможно, наиболее интересны полиядерные комплексы с мостиками –O–O– (см. также т. 1, с. 573).

При получении солей гексаамминкобальта(III) окислением кобальта(II) на воздухе в водном растворе аммиака можно (при отсутствии катализатора) выделить коричневое промежуточное соединение $[(NH_3)_5Co{-}O_2{-}Co(NH_3)_5]^{4+}$. Оно умеренно устойчиво в концентрированном водном аммиаке и в твердом состоянии, но легко разлагается на Co^{II} и O_2 в кислых растворах, в то время как окислители типа $(S_2O_8)^{2-}$ превращают его в зеленый парамагнитный $[(NH_3)_5Co{-}O_2{-}Co(NH_3)_5]^{5+}$ ($\mu_{300} \approx 1{,}7\ \mu_B$). Написание формулы коричневого соединения не представляет проблемы. Два атома кобальта находятся в степени окисления +3 и соединены пероксогруппой O_2^{2-}. Все это согласуется с наблюдаемым диамагнетизмом. Более того, стереохимия центрального фрагмента Co–O–O–Co (рис. 26.2,*а*) подобна стереохимии H_2O_2 (т. 1, с. 589). Зеленое соединение не такое простое. Вернер полагал, что оно также включает пероксогруппу, однако соединяющую атомы Co^{III} и Co^{IV}.

Это могло бы объяснить парамагнетизм, но данные ЭПР показывают, что два атома кобальта на самом деле эквивалентны, а согласно данным РСА центральная группа Co–O–O–Co плоская с расстоянием O–O 0,131 нм, что очень близко к 0,128 нм в надпероксид-ионе O_2^-. Поэтому более удовлетворительна формула, в которой два атома Co^{III} соединены надпероксидным мостиком. Согласно методу молекулярных орбиталей, неспаренный электрон должен находиться на π-орбитали, общей для всех четырех атомов. Если это так, то π-орбиталь, очевидно, сконцентрирована в основном на мостиковых атомах кислорода.

Если $[(NH_3)_5Co{-}O_2{-}Co(NH_3)_5]^{4+}$ обработать водным раствором KOH, получается другой коричневый комплекс $[(NH_3)_4Co(\mu\text{-}NH_2)(\mu\text{-}O_2)\cdot Co(NH_3)_4]^{3+}$; и снова одноэлектронное окисление приводит к образованию зеленых надпероксо-частиц $[(NH_3)_4Co(\mu\text{-}NH_2)(\mu\text{-}O_2)Co(NH_3)_4]^{4+}$. Сульфат последнего иона — один из компонентов сульфата Вортмана, а другой компонент — красный $[(NH_3)_4Co(\mu\text{-}NH_2)(\mu\text{-}OH)Co(NH_3)_4](SO_4)_2$. Их получают окислением на воздухе аммиачных растворов нитрата кобальта(II) с последующей нейтрализацией при помощи H_2SO_4.

Кроме упомянутых выше зеленых мостиковых надпероксокомплексов и синих фторидных комплексов ($[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(H_2O)_3F_3]$), октаэдрические комплексы кобальта (III), будучи низкоспиновыми, диамагнитны. Поэтому их магнитные свойства

0,147 нм   0,131 нм

а   *б*

Рис. 26.2. Мостики O_2 в двухъядерных комплексах кобальта: *а* — пероксо-мостик (O_2^{2-}); *б* — надпероксо-мостик (O_2^-)

Таблица 26.5. Спектры низкоспиновых октаэдрических комплексов кобальта(III)

Комплекс	Цвет	ν_1, см$^{-1}$	ν_2, см$^{-1}$	Δ_o, см$^{-1}$	*B*, см$^{-1}$
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	Голубой	16 600	24 800	18 200	670
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	Золотисто-коричневый	21 000	29 500	22 900	620
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$	Темно-зеленый	16 600	23 800	18 000	540
$[Co(en)_3]^{3+}$	Желтый	21 400	29 500	23 200	590
$[Co(CN)_6]^{3-}$	Желтый	32 400	39 000	33 500	460

не представляют особого интереса, но, что несколько необычно для низкоспиновых соединений, много внимания уделялось их электронным спектрам [16] (см. дополнение 26.3). Данные для нескольких типичных комплексов приведены в табл. 26.5.

Комплексы родия(III) обычно получают напрямую или из $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, а комплексы иридия(III) — из $(NH_4)_3[IrCl_6]$. Все соединения Rh^{III} и Ir^{III} диамагнитные и низкоспиновые; среди них преобладают октаэдрические комплексы с конфигурацией t_{2g}^6. Их электронные спектры можно интерпретировать так же, как и спектры комплексов Co^{III}, хотя вторая *d–d*-полоса, особенно для Ir^{III}, часто перекрывается поглощением с переносом заряда. *d–d*-Поглощение на синем конце видимой части спектра обусловливает характерные цвета комплексов Rh^{III} (от желтого до красного).

Сходство с кобальтом проявляется также в склонности Rh^{III} и Ir^{III} образовывать комплексы с аммиаком и аминами. Кинетическая инертность амминов Rh^{III} обусловила применение некоторых из них при изучении *транс*-эффекта (с. 487) в октаэдрических комплексах. В то же время аммины Ir^{III} настолько устойчивы, что выдерживают даже кипячение в водном растворе щелочи. Все три металла образуют устойчивые комплексы типа $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[M(acac)_3]$ и $[M(CN)_6]^{3-}$. Силовые постоянные, полученные из ИК-спектров гексациано-комплексов, указывают, что прочность связи M–C увеличивается в порядке Co < Rh < Ir. Подобно кобальту, родий также образует мостиковые надпероксиды, такие как синий парамагнитный $[Cl(py)_4Rh–O_2–Rh(py)_4Cl]^{5+}$, получаемый окислением на воздухе водно-этанольных растворов $RhCl_3$ и пиридина [17]. По-видимому, многие частицы, получаемые окислением водных растворов Rh^{III} и предположительно содержащие металл в более высокой степени окисления, на самом деле являются надпероксидами Rh^{III} [18].

Несмотря на указанное выше сходство, можно отметить и многочисленные различия между членами этой группы. Восстановление соединения M^{III} с образованием соединения в M^{II}, возможное для кобальта, редко происходит для тяжелых элементов, для которых более типичны соединения M^I или гидридокомплексы M^{III}. Родий образует достаточно устойчивый ион $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ желтого цвета при растворении водного Rh_2O_3 в минеральной кислоте. Он встречается в твердом виде в солях, таких как перхлорат, сульфат и квасцы. $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ получить не так легко, однако было показано, что он существует в растворах Ir^{III} в концентрированной $HClO_4$.

Очевиден также переход от металла преимущественно класса *a* к типичным металлам класса *b* (с. 251) по мере движения вниз по группе. В то время как кобальт(III) образует лишь несколько комплексов с тяжелыми донорными атомами 15 и 16-й групп, родий(III) и особенно иридий(III) легко образуют связи с P-, As- и S-донорными лигандами. Известны также соединения с Se и даже Te [19]. Так, исследования с применением методов ИК-спектроскопии, РСА и ЯМР ^{14}N показывают, что в комплексах типа $[Co(NH_3)_4(NCS)_2]^+$ NCS^- выступает как N-донорный лиганд, в то время как в $[M(SCN)_6]^{3-}$ (M = Rh, Ir) он действует как S-донор. Аналогично гексагалогено-анионы $[MX_6]^{3-}$ кобальт образует только с фторид-ионами, родий — со всеми галогенидами за исключением иодида, а иридий — со всеми, кроме фторид-ионов.

Помимо только что упомянутых тиоцианатов среди других комплексов с S-донорными лигандами интересны диалкилсульфиды $[M(SR_2)_3Cl_3]$, получаемые действием SR_2 на раствор $RhCl_3$ в этаноле или на $[IrCl_6]^{3-}$. Фосфор- и мышьякосодержащие соединения получают таким же способом. Наиболее известны комплексы $[ML_3X_3]$ (M = Rh, Ir; X = Cl, Br, I; L — триалкил- или триарилфосфин или -арсин) желтого или оранжевого цвета. Эти соединения могут существовать в виде *ос-* или *гран*-изомеров, обычно различаемых по протонным спектрам ЯМР (ранее их различали с помощью измерений дипольных моментов). Особенно интересна их способность легко образовывать гидридные и карбонильные производные. Например, бесцветный устойчивый на воздухе $[RhH(NH_3)_5]SO_4$ получают действием порошка Zn на аммиачный раствор $RhCl_3$ в присутствии $(NH_4)_2SO_4$:

Дополнение 26.3. Электронные спектры октаэдрических низкоспиновых комплексов Co(III)

Разрешенные по спину *d*–*d*-полосы можно наблюдать в видимой области спектров низкоспиновых комплексов кобальта(III) благодаря низкому значению Δ_o (10*Dq*), необходимому для спаривания спинов в ионе кобальта(III). Это означает, что низкоспиновая конфигурация встречается в комплексах с лигандами, не приводящими к появлению низких по энергии полос переноса заряда, которые часто преобладают в спектрах низкоспиновых комплексов.

На практике обычно наблюдаются две полосы, которые приписывают следующим переходам: $\nu_1 = {}^1T_{1g} \longleftarrow {}^1A_{1g}$ и $\nu_2 = {}^1T_{2g} \longleftarrow {}^1A_{1g}$ (см. рис. А).

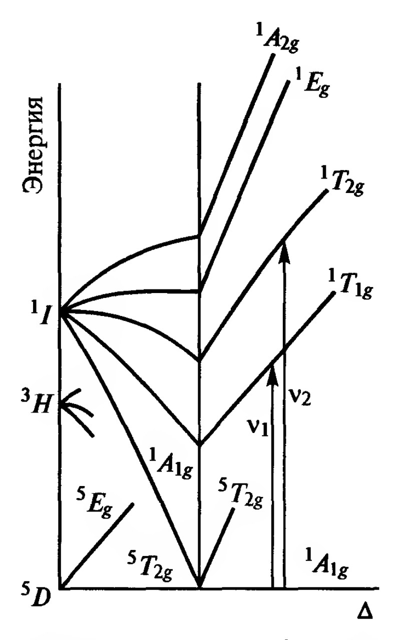


Рис. А. Упрощенная диаграмма энергетических уровней для ионов d^6, указаны возможные разрешенные по спину переходы в низкоспиновых комплексах кобальта(III).

Эти переходы соответствуют возбуждению электронов $t^6_{2g} \longrightarrow t^5_{2g}e^1_g$, причем у перешедшего на более высокий уровень электрона спин не меняется. Орбитальная мультиплетность конфигурации $t^5_{2g}e^1_g$ равна 6 и соответствует двум орбитальным триплетным термам $^1T_{1g}$ и $^1T_{2g}$. Если у возбужденного электрона изменится спин, то орбитальная мультиплетность остается равной 6, однако два *T*-терма становятся теперь спиновыми триплетами $^3T_{1g}$ и $^3T_{2g}$. Слабая полоса в диапазоне 11 000–14 000 см$^{-1}$, которую относят к запрещенному по спину переходу $^3T_{1g} \longleftarrow {}^1A_{1g}$, в некоторых случаях действительно видна.

Данные для некоторых типичных комплексов приведены в табл. 26.5. При отнесении полос рассчитывается значение параметра электронного отталкивания *B*, а также параметра расщепления кристаллическим полем Δ_o.

Цвета *цис*- и *транс*-изомеров комплексов $[CoL_4X_2]$ или $[Co(L–L)_2X_2]$ часто различаются. Хотя простое наблюдение цвета само по себе недостаточно для идентификации изомера, исследование электронных спектров позволяет это сделать. Расчеты, касающиеся низкосимметричных компонентов в кристаллическом поле, показывают, что *транс*-изомер заметно сильнее расщепляет возбужденные термы по сравнению с *цис*-изомером; эффект наиболее заметен для терма $^1T_{1g}$ — низшего из возбужденных термов. На практике, если L–L и X достаточно удалены друг от друга в спектрохимическом ряду (например, L–L = en, X = F), для *транс*-комплекса полоса ν_1 расщепляется полностью на три отдельные полосы, в то время как у *цис*-изомера просто проявляется легкая асимметрия полосы с низшей энергией. Более того, поскольку (подобно тетраэдрическим комплексам) у *цис*-изомера нет центра симметрии, его спектр более интенсивный, чем у центросимметричного *транс*-изомера.

Здесь важно отметить, что, поскольку ионы металла изоэлектронны, то можно ожидать, что спектры низкоспиновых комплексов Fe^{II} будут сходны со спектрами низкоспинового Co^{III}. Однако для Fe^{II} необходимо гораздо более сильное кристаллическое поле для спаривания спинов. Лиганды, которые создают такое поле, приводят также к появлению низких по энергии полос переноса заряда, которые практически всегда перекрывают *d*–*d*-полосы. Тем не менее, в спектре бледно-желтого $[Fe(CN)_6]^{4-}$ при 31 000 см$^{-1}$ у полосы переноса заряда наблюдается плечо, которое относят к переходу $^1T_{1g} \longleftarrow {}^1A_{1g}$.

$$[RhCl(NH_3)_5]Cl_2 \xrightarrow[SO_4^{2-}]{Zn} [RhH(NH_3)_5]SO_4$$

Тройные гидриды Rh и Ir, содержащие октаэдрические анионы $[MH_6]^{3-}$, были получены [20] реакцией LiH с металлом при высоком давлении H_2. Однако гидриды металлов в такой высокой формальной степени окисления (+3) обычно неустойчивы в отсутствие π-акцепторных лигандов. И действительно, в присутствии π-акцепторных лигандов, таких как третичные фосфины и арсины, устойчивость гидридов родия(III) возрастает. Так, H_3PO_2 восстанавливает $[RhCl_3L_3]$ либо до $[RhHCl_2L_3]$, либо до $[RhH_2ClL_3]$ в зависимости от природы лиганда L. При взаимодействии H_2 с $[Rh^I(PPh_3)_3X]$ (X = Cl, Br, I) образуется $[RhH_2(PPh_3)_3X]$. Эту реакцию, по крайней мере формально, можно считать реакцией окисления молекулярным водородом. Однако больше всего гидридофосфиновых и гидридоарсиновых комплексов среди платиновых металлов образует иридий(III). При использовании $NaBH_4$, $LiAlH_4$, EtOH или даже $SnCl_2 + H^+$ в качестве источника гидридо-лигандов можно получить разнообразные комплексы типа $[MH_nL_3X_{3-n}]$, где L — триалкил- или триарилфосфин или -арсин; а X = Cl, Br или I. Известно также большое число полиядерных гидридокомплексов [21].

Степень окисления II (d^7)

Именно в этом случае наблюдается ярко выраженный контраст между кобальтом и двумя более тяжелыми членами 9-й группы: для кобальта это одна из двух наиболее характерных степеней окисления, для родия и иридия она не имеет большого значения.

Многие ранние сообщения о комплексах Rh^{II} и Ir^{II} не подтвердились. Возможно, в некоторых случаях это были гидриды M^{III}. Мономерным соединениям необходима стабилизация лигандами типа фосфинов или $C_6Cl_5^-$. Так, при действии LiC_6Cl_5 на $[L_2M–Cl–ML_2]$, где L_2 — $2[P(OPh)_3]$, циклооктен или циклоокта-1,5-диен, получаются плоско-квадратные *транс*-комплексы типа $[M^I(\eta^1\text{-}C_6Cl_5)_2(L_2)]^-$, при окислении которых образуются мономерные парамагнитные соединения $[M^{II}(\eta^1\text{-}C_6Cl_5)_2(L_2)]$; для иридия плоско-квадратный $[Ir^{II}(\eta^1\text{-}C_6Cl_5)_4]^{2-}$ выделен в виде соли с $(NBu_4)^+$ [22]. Соединение родия(II) несколько более распространены по сравнению с соединениями иридия(II). Были описаны парамагнитные *транс*-плоско-квадратные фосфины $[RhCl_2L_2]$ и алкилы $[RhR_2(tht)_2]$ (R = 2,4,6-$Pr^i_3C_6H_2$; tht — тетрагидротиофен) [23]. В зависимости от температуры и относительной концентрации реагентов реакция $Rh(NO)(PPh_3)_2Cl_2$ и $Na(S_2CNR_2)$ в бензоле приводит к образованию либо $Rh(S_2CNR_2)_2$, либо $Rh(S_2CNR_2)(PPh_3)$, которые по данным спектроскопических методов представляют собой плоско-квадратный и квадратно-пирамидальный комплексы соответственно [24].

Среди соединений родия(II) наиболее известны зеленые диамагнитные димеры [25]. Если водный Rh_2O_3 или, лучше, $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ и карбоксилат натрия нагревать с обратным холодильником с соответствующей кислотой и спиртом, то получается зеленый или синий сольватированный $[Rh(O_2CR)_2]_2$. Соединения этого типа обычно устойчивы на воздухе и имеют такую же мостиковую структуру, как и карбоксилаты Cr^{II}, Mo^{II} и Cu^{II}; в ацетате расстояние Rh–Rh составляет 0,239 нм, что соответствует связи Rh–Rh. Если ацетат родия обработать сильной кислотой, например HBF_4, анион которой не обладает выраженной координирующей способностью, получаются растворы зеленого цвета, вероятно, содержащие диамагнитный ион Rh_2^{4+}. Однако выделить его в виде твердой соли не удалось. Неясно, почему не получены аналогичные карбоксилаты Ir^{II} и известно лишь несколько других димерных частиц, стабилизированных связью металл–металл.

Напротив, карбоксилаты Co^{II}, такие как красный ацетат $Co(O_2CMe)_2 \cdot 4H_2O$, мономерны, и в некоторых случаях карбоксилатные лиганды монодентатны. Ацетат применяется в производстве катализаторов для определенных органических процессов окисления, а также в качестве высушивающего вещества в красках на масляной основе и лаках. Кобальт(II) образует простые соли со всеми обычными анионами. В виде гидратов их легко получают из водных растворов. Гидроксид $Co(OH)_2$ можно выделить из водных растворов в виде осадка при добавлении щелочи. Он характеризуется некоторой амфотерностью и растворяется не только в кислоте, но и в избытке концентрированной щелочи. В этом случае образуется темно-синий раствор, содержащий ионы $[Co(OH)_4]^{2-}$. Можно получить как синюю, так и розовую форму $Co(OH)_2$: первая осаждается при медленном добавлении щелочи при температуре 0 °C, однако она неустойчива и в отсутствие воздуха становится розовой при нагревании (ср. с. 457).

Комплексы кобальта(II) не столь многочисленны, как комплексы кобальта(III). Не имея конфигурации, сравнимой по стабильности с t_{2g}^6 у Co^{III}, они более лабильны и разнообразны. Их окислительно-восстановительные свойства уже упомина-

лись, возможность окисления всегда следует учитывать при получении комплексов Co^{II}. Однако, если растворы не щелочные, а лиганды расположены не слишком высоко в спектрохимическом ряду, можно выделить много разных комплексов без особых мер предосторожности. Наиболее типичны высокоспиновые октаэдрические комплексы, хотя спинового спаривания можно добиться при использовании лигандов типа CN^- (с. 458), которые также благоприятствуют более высокой степени окисления. Соответствующий подбор лигандов может привести к равновесию высокоспиновый–низкоспиновый, как в $[Co(terpy)_2]X_2 \cdot nH_2O$ и некоторых комплексах оснований Шиффа и пиридинов с КЧ 5 и 6 [26].

Многие гидратированные соли и их водные растворы содержат октаэдрический розовый ион $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, а бидентатные N-донорные лиганды, такие как en, bipy и phen, образуют октаэдрические катионные комплексы $[Co(L\text{-}L)_3]^{2+}$, в значительно меньшей степени подверженные окислению, чем гексааммин $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Лиганд acac образует оранжевый *транс*-октаэдрический $[Co(acac)_2(H_2O)_2]$. Его можно дегидратировать до $[Co(acac)_2]$, в котором октаэдрическая координация достигается благодаря образованию тетрамеров, показанных на рис. 26.3. Его можно сравнить с тримером $[Ni(acac)_2]_3$ (с. 480), подобно которому он демонстрирует слабые ферромагнитные взаимодействия при очень низких температурах.

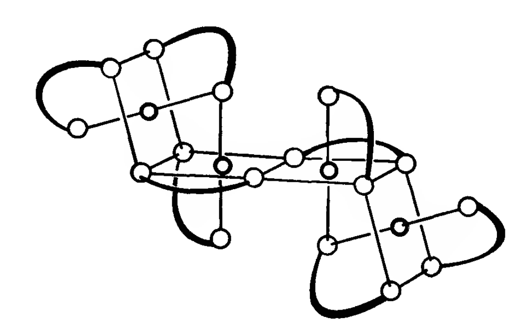


Рис. 26.3. Структура тетрамера $[Co(acac)_2]_4$

$[Co(edta)(H_2O)]^{2-}$ внешне аналогичен комплексам Mn^{II} и Fe^{II} с КЧ 7 и той же стехиометрией, но на самом деле кобальт имеет КЧ 6, поскольку один из атомов кислорода edta слишком удален от атома Co (0,272 нм по сравнению с 0,223 нм для других донорных атомов edta), чтобы считать его координированным с металлом.

Тетраэдрические комплексы также обычны, причем с кобальтом(II) они образуются легче, чем с катионом любого другого истинно переходного элемента (т.е. исключая Zn^{II}). Это согласуется с величинами ЭСКП для двух геометрий (табл. 26.6). Количественно сравнивать значения ЭСКП (окт.) и ЭСКП (тетр.) невозможно, поскольку различаются параметры расщепления кристаллическим полем, Δ_o и $\Delta_т$. Кроме того, ЭСКП ни в коей мере не является самым важным фактором при определении устойчивости комплекса. Однако, если другие факторы сопоставимы, ЭСКП может иметь решающее значение. Очевидно, что для образования тетраэдрического комплекса вместо октаэдрического нет более благоприятной конфигурации, чем d^7.

Так, в водных растворах, содержащих ионы $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, в равновесии присутствует также небольшое количество тетраэдрических $[Co(H_2O)_4]^{2+}$, а в уксусной кислоте встречается тетраэдрический $[Co(O_2CMe)_4]^{2-}$. Анионные комплексы $[CoX_4]^{2-}$ образуются с монодентатными лигандами (X = Cl, Br, I, SCN и OH). Получен целый ряд комплексов $[CoL_2X_2]$ (L — лиганд с донорным атомом из 15-й группы; X = Hal, NCS), в которых были найдены оба варианта координационной геометрии. $[CoCl_2py_2]$ существует в виде двух изомерных форм: голубой метастабильной тетраэдрической мономерной и фиолетовой устойчивой полимерной формы, в которой октаэдрическая координация достигается с помощью хлоридных мостиков. Важным фактором, определяющим геометрию, является поляризуемость лиганда: более поляризуемые лиганды благоприятствуют тетраэдрической форме, поскольку для нейтрализации катионного за-

Таблица 26.6. Значения ЭСКП[a] для высокоспиновых комплексов ионов от d^0 до d^{10}

Число *d*-электронов	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ЭСКП (окт.), (Δ_o)	0	2/5	4/5	6/5	3/5	0	2/5	4/5	6/5	3/5	0
ЭСКП (тетр.), ($\Delta_т$)	0	3/5	6/5	4/5	2/5	0	3/5	6/5	4/5	2/5	0

[a] Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) — это дополнительный (по сравнению со свободным состоянием) вклад в устойчивость, приобретаемую ионом в комплексе, обусловленный расщеплением его *d*-орбиталей. В октаэдрическом комплексе t_{2g}-электрон повышает устойчивость на $2/5\Delta_o$, а e_g-электрон — уменьшает на $3/5\Delta_o$. В тетраэдрическом комплексе орбитальное расщепление обратно октаэдрическому, поэтому *e*-электрон увеличивает устойчивость на $3/5\Delta_т$, а t_2-электрон — уменьшает на $2/5\Delta_т$.

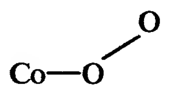
ряда металла требуется меньшее их число. Так, если L = py, то замещение Cl^- на I^- стабилизирует тетраэдрическую форму, а если L — фосфин или арсин, то тетраэдрическая форма благоприятна независимо от природы X.

Наиболее очевидное различие октаэдрических и тетраэдрических соединений состоит в том, что первые имеют цвет от розового до фиолетового, в то время как последние — синие. Это можно продемонстрировать хорошо известным равновесием

$$\underset{\text{розовый}}{[Co(H_2O)_6]^{2+}} + 4Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{синий}}{[CoCl_4]^{2-}} + 6\,H_2O$$

Это не абсолютный критерий (что иллюстрирует синий, но октаэдрический $CoCl_2$), а просто практически полезное указание, чья надежность может быть повышена более тщательным анализом электронных спектров [27] (см. дополнение 26.4). Данные для некоторых октаэдрических и тетраэдрических комплексов приведены в табл. 26.7.

Существование квадратных комплексов также надежно установлено. Они не очень многочисленны и включают [Co(фталоцианин)] и $[Co(CN)_4]^-$, а также [Co(salen)] и комплексы с другими основаниями Шиффа. Все они только низкоспиновые с магнитными моментами в интервале 2,1–2,9 μ_B при комнатной температуре, что указывает на присутствие одного неспаренного электрона. Они интересны в первую очередь своими свойствами переносчиков кислорода, что уже обсуждалось в гл. 14; там же были приведены ссылки на многочисленные обзоры по данной теме. Захват дикислорода, который связывается с образованием изогнутой конфигурации, сопровождается присоединением молекулы растворителя в *транс*-положение к O_2 и сохранением одного неспаренного электрона.



По общему мнению, основанному на данных ЭПР, перенос электрона от металла к O_2 происходит так же, как и в мостиковых комплексах, описанных на с. 452. Таким образом, ситуация в целом близка к предельному варианту, представляемому как присоединение низкоспинового Co^{III} к иону надпероксида O_2^-. (Противоположная ситуация, описываемая как Co^{II}–O_2, подразумевает, что неспаренный электрон остается на металле, а дикислород становится диамагнитным из-за снятия вырождения его π^*-орбиталей, приводящего к спариванию спинов.) Однако степень переноса электрона, возможно, определяется природой лиганда, находящегося в *транс*-положении к O_2.

Сложность определения формальной степени окисления более четко проявляется на примере NO-аддуктов с КЧ 5 типа [Co(NO)(salen)]. Они диамагнитны, поэтому у них нет неспаренных электронов. Таким образом, их формулу можно написать либо в виде Co^{III}–NO^-, либо Co^I–NO^+. Поглощение в ИК области, отвечающее валентным колебаниям группы N–O, находится в интервале 1624–1724 $см^{-1}$, т.е. с нижней стороны диапазона, характерного для NO^+. Однако, как и во всех подобных случаях, связанных с различной полярностью ковалентных связей, такой формализм не следует понимать буквально.

Среди других описанных соединений Co^{II} с КЧ 5 можно назвать высокоспиновый тригонально-бипирамидальный (из-за «треногого» лиганда) $[CoBr\{N(C_2H_4NMe_2)_3\}]^+$ с тремя неспаренными электронами и низкоспиновый квадратно-пирамидальный $[Co(CN)_5]^{3-}$ с одним неспаренным электроном. Последний выделяют из растворов $Co(CN)_2$ и KCN в

Таблица 26.7. Электронные спектры комплексов кобальта(II)

а) Октаэдрические

Комплекс	ν_1, $см^{-1}$	ν_2, $см^{-1}$ (слабая)	ν_3, $см^{-1}$ (основная)	Δ_o, $см^{-1}$	*B*, $см^{-1}$
$[Co(bipy)_3]^{2+}$	11 300		22 000	12 670	791
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	9000		21 100	10 200	885
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	8100	16 000	19 400	9200	825
$CoCl_2$	6600	13 300	17 250	6900	780

б) Тетраэдрические

Комплекс	ν_2, $см^{-1}$ (слабая)	ν_3, $см^{-1}$ (основная)	Δ_o, $см^{-1}$	*B*, $см^{-1}$
$[Co(NCS)_4]^{2-}$	7780	16 250	4550	691
$[Co(N_3)_4]^{2-}$	6750	14 900	3920	658
$[CoCl_4]^{2-}$	5460	14 700	3120	710
$[CoI_4]^{2-}$	4600	13 250	2650	665

Дополнение 26.4. Электронные спектры и магнитные свойства высокоспиновых октаэдрических и тетраэдрических комплексов кобальта(II)

Кобальт(II) — единственный распространенный ион с конфигурацией d^7. Из-за стереохимического разнообразия его комплексов их спектры широко изучались. В кубическом поле можно ожидать три разрешенных по спину перехода, обусловленных расщеплением основного терма ^4F свободного иона и сопровождающим термом ^4P. В случае октаэдрического поля расщепление такое же, как и у октаэдрического иона d^2, поэтому спектры можно полуколичественно интерпретировать с помощью той же диаграммы энергетических уровней, что и для V^{3+} (рис. 22.9, с. 331). В данном случае спектры обычно содержат полосу в ближней ИК области, которую можно отнести к переходу $\nu_1 = {}^4T_{2g}(F) \longleftarrow {}^4T_{1g}(F)$, и другую полосу в видимой области; вторая полоса часто имеет плечо с низкочастотной стороны. Поскольку переход ${}^4A_{2g}(F) \longleftarrow {}^5T_{1g}(F)$ по сути представляет собой двухэлектронный переход от $t_{2g}^5e_g^2$ в $t_{2g}^3e_g^4$, можно ожидать, что он будет слабым, и обычно отнесение следующее:

$$\nu_2 \text{ (плечо)} = {}^4A_{2g}(F) \longleftarrow {}^5T_{1g}(F)$$

$$\nu_3 = {}^4T_{1g}(P) \longleftarrow {}^4T_{1g}(F)$$

Действительно, в некоторых случаях ν_2 может вообще не наблюдаться, а тонкая структура, вероятно, обусловлена расщеплением терма вследствие спин-орбитального взаимодействия или искажения правильной октаэдрической симметрии.

В тетраэдрическом поле расщепление основного терма свободного иона обратное относительно расщепления в октаэдрическом поле, так что для ионов с конфигурацией d^7 в тетраэдрическом поле уровень ${}^2A_{2g}$ (F) самый низкий по энергии, однако можно также ожидать три разрешенных по спину полосы. В действительности наблюдаемые спектры обычно состоят из широкой интенсивной полосы в видимой области спектра (она обусловливает окрашивание и часто примерно в 10 раз интенсивнее, чем в октаэдрических соединениях) и более слабой — в ИК области. Единственное удовлетворительное объяснение следующее: $\nu_3 = {}^4T_1(P) \longleftarrow {}^4A_2(F)$ и $\nu_2 = {}^4T_1(F) \longleftarrow {}^4A_2(F)$ соответственно, тогда $\nu_1 = {}^4T_2(F) \longleftarrow {}^4A_2(F)$ должна находиться в диапазоне 3000–5000 $см^{-1}$. Исследование этой части ИК спектра иногда указывало на наличие полосы, хотя перекрывание с колебательными полосами затрудняет интерпретацию.

В табл. 26.7 приведены данные для ряда октаэдрических и тетраэдрических комплексов, значения Δ и B получены из анализа спектров [27]. Благодаря этим данным становится понятно, что «аномальный» синий цвет октаэдрического $CoCl_2$ обусловлен слишком слабым кристаллическим полем, генерируемым шестью ионами Cl^-. В результате основная полоса его спектра отвечает необычно низкой энергии, располагаясь в красной области (тем самым приводя к появлению голубого цвета), а не в зелено-голубой (что дало бы красный цвет), более характерной для октаэдрических соединений Co^{II}.

Изучение магнитных свойств — еще один способ различить геометрию комплексов. Основной терм T октаэдрического иона дает зависящий от температуры орбитальный вклад в магнитный момент, тогда как основной терм A тетраэдрического иона не дает. Фактически в тетраэдрическом поле возбужденный терм ${}^4T_2(F)$ «примешивается» к основному терму ${}^4A_2$ вследствие спин-орбитального взаимодействия, поэтому магнитные моменты тетраэдрических комплексов Co^{II} подчиняются зависимости $\mu_e = \mu_{спин} \cdot (1 - 4\lambda/\Delta)$, где $\lambda = -170$ $см^{-1}$ и $\mu_{спин} = 3{,}87$ μ_B.

Таким образом, магнитные моменты тетраэдрических комплексов находятся в диапазоне 4,4–4,8 μ_B, а магнитные моменты октаэдрических комплексов в диапазоне 4,8–5,2 μ_B при комнатной температуре и заметно уменьшаются при понижении температуры.

виде желтой соли с катионом $[NEt_2Pr^i_2]^+$ — крайне чувствительного к кислороду и гигроскопичного вещества. Другая сложность при его выделении связана с его склонностью к димеризации с образованием более известного темно-фиолетового $[(CN)_5Co{-}Co(CN)_5]^{6-}$. Примечательно отсутствие простого гексациано-комплекса; оказывается, что лиганды типа CN^-, которые должны вызывать спаривание спинов, способствуют КЧ для Co^{II} 4 или 5, а не 6. Еще один подобный пример — плоский $[Co(diars)_2](ClO_4)$. Предположительно, основная причина в искажении Яна–Теллера, которое следует ожидать для низкоспиновой конфигурации $t_{2g}^6e_g^1$.

Степень окисления I (d^8)

Соединения металлов в степени окисления ниже +2 обычно нуждаются в стабилизирующем влиянии π-акцепторных лигандов, поэтому некоторые примеры рассматриваются с металлоорганическими соединениями в разд. 26.3.5. Исключения составляют квадратно-пирамидальный анион черного соединения $Mg_2[CoH_5]$ (получаемого продолжительным нагреванием порошка металла под высоким давлением H_2) и линейный анион гранатово-красного комплекса $CsK_2[CoO_2]$ (см. с. 489) [27a]. Однако, хотя степень окисления +1 нетипична для кобальта, она является одной из двух самых распространенных степеней окисления как для родия, так и для иридия, и потому заслуживает отдельного рассмотрения.

Простые аргументы с точки зрения поля лигандов, которые анализируются при обсуждении ионов M^{II} триады Ni, Pd, Pt (с. 481), указывают на то, что конфигурация d^8 благоприятствует плоско-квадратной геометрии с КЧ 4. Однако в 9-й группе конфигурация соответствует более низкой

степени окисления; кроме того, необходимо учитывать требования правила 18 электронов[1)], которые благоприятствуют геометрии с КЧ 5. В результате большинство комплексов Co^I имеют КЧ 5, как $[Co(CNR)_5]^+$, а Co^I с плоско-квадратной координацией неизвестен. В то же время комплексы Rh^I и Ir^I в основном плоско-квадратные, хотя встречается и 5-координационная геометрия.

Эти комплексы обычно получают восстановлением соединений типа $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ и K_2IrCl_6 в присутствии нужного лиганда. Обычно не требуется использовать специальный восстановитель, достаточно самого лиганда или спирта-растворителя, которые часто приводят к появлению в продукте CO или H. Значительную часть комплексов Rh^I и Ir^I составляют фосфины, два из них требуют особого внимания. Это катализатор Уилкинсона $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ и комплекс Васка *транс*-$[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl]$, оба плоско-квадратные.

Катализатор Уилкинсона, $[Rh(PPh_3)_3Cl]$. Это красно-фиолетовое соединение[2)], которое легко получить кипячением с обратным холодильником $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ в этаноле и с избытком PPh_3, было открыто в 1965 г. [29]. Оно вступает в ряд реакций, большинство из которых включает либо замещение фосфинового лиганда (например, на CO, CS, C_2H_4, O_2, что приводит к *транс*-продуктам), либо окислительное присоединение (например, с H_2, MeI) с образованием Rh^{III}. Однако его значение обусловлено его эффективностью в качестве катализатора [30] для высокоселективного гидрирования сложных органических молекул, что очень важно в фармацевтической промышленности. Его использование впервые сделало возможным быстрое гомогенное гидрирование при температуре и давлении окружающей среды:

$$\gt C{=}C\lt + H_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} -\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{H}{C}}-$$

Точный механизм достаточно сложен и был предметом многочисленных обсуждений и дискуссий. На рис. 26.4 показана упрощенная, но вполне обоснованная схема. Ее основные этапы — окислительное присоединение H_2 (если атомы водорода рассматривать как «гидридные», т.е. H^-, то степень окисления металла увеличивается с +1 до +3); образование алкенового комплекса; внедрение алкена и, наконец, восстановительное элиминирование алкана (т.е. степень окисления металла возвращается к +1). Родиевый катализатор способен играть эту роль благодаря способности металла менять координационное число (потере фосфина дигидридокомплексом способствует большой размер лиганда). Кроме того, соединения металла в степенях окисления +1 и +3 (отличаются на 2 единицы) сопоставимы по устойчивости.

Открытие каталитической активности $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ стало началом масштабного поиска других фосфинов родия с каталитической активностью. Одним из таких обнаруженных (также в лаборатории Уилкинсона) соединений был *транс*-$[Rh(CO)H(PPh_3)_3]$, который удобно рассмотреть здесь. Было установлено, что по стерическим причинам он служит селективным катализатором гидрирования алкенов-1 (т.е. терминальных олефинов), а не алкенов-2. Он использовался в *гидроформилировании* алкенов (т.е. присоединении H и формил-группы CHO). Этот процесс также известен под названием «оксосинтез», поскольку кислород присоединяется к углеводороду. Процесс чрезвычайно важен для промышленности; его применяют для превращения алкенов-1 в альдегиды, из которых затем получают спирты для производства поливинилхлорида (ПВХ) и полиалкенов, а длинноцепочечные спирты — для производства моющих средств:

$$RCH{=}CH_2 + H_2 + CO \xrightarrow{\text{катализатор}} RCH_2CH_2CHO$$

Упрощенная схема реакции показана на рис. 26.5. И в этом случае решающую роль играют способность родия менять координационное число и степень окисления. Этот катализатор имеет большое преимущество перед обычным кобальто-карбонильным катализатором, поскольку он действует при гораздо более низких температурах и давлениях, и в результате получается продукт с неразветвленными цепями. Его селективность обусловлена стадией внедрения. В присутствии двух объемных

[1)] Заполнение связывающих МО молекулы можно представить проще как заполнение внешних 9 орбиталей иона металла его собственными *d*-электронами плюс по паре электронов от каждого лиганда. Ион d^8 с КЧ 4, таким образом, представляет собой 16-электронную частицу и является координационно ненасыщенным. Для насыщения в этом смысле необходимо добавление 10 электронов, т.е. 5 лигандов к иону металла. Напротив, родий(III) является d^6-ионом и поэтому может расширять свою координационную сферу и присоединять 6 лигандов, что имеет большое значение для катализа (об этом будет сказано ниже).

[2)] Парамагнитную примесь, неизменно присутствующую в катализаторе Уилкинсона, оказалось трудно идентифицировать. Возможно, это устойчивый на воздухе зеленый *транс*-$[Rh(CO)(PPh_3)_2Cl]$ (см. [28]).

Рис. 26.4. Каталитический цикл гидрирования алкенов (катализатор — $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ в бензоле). Для простоты возможная координация молекул растворителя не учитывается, а лиганд PPh_3 обозначается как P

Рис. 26.5. Каталитический цикл гидроформилирования алкенов с *транс*-$[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ в качестве катализатора. Третичные фосфиновые лиганды везде обозначены как P

групп PPh_3 присоединение фрагмента $-CH_2CH_2R$ к металлу (антимарковниковское присоединение, в результате которого получаются продукты с неразветвленной цепью) проходит легче, чем присоединение фрагмента $-CH(CH_3)R$ (присоединение по правилу Марковникова с образованием разветвленной цепочки).

Комплекс Васка *транс*-$[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl]$. Это соединение желтого цвета можно получить в результате реакции трифенилфосфина и $IrCl_3$ в растворителе типа 2-метоксиэтанола, который может действовать и как восстановитель, и как источник CO. Он был открыт в 1961 г. Л. Васка и Дж. ди Луцио [31] и признан идеальным материалом для изучения реакций окислительного присоединения, поскольку его продукты обычно устойчивы, и их легко изучать. Безусловно, это наиболее тщательно исследованное соединение Ir^{I}. Оно образует октаэдрические комплексы Ir^{III} в реакциях окислительного присоединения с H_2, Cl_2, HX, MeI и RCO_2H. Спектры ЯМР ^{1}H показывают, что во всех случаях фосфиновые лиганды находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу. Поэтому четыре остальных лиганда (Cl, CO и два компонента реагента) лежат в одной плоскости. Возможны три изомера:

Cl, CO / Ir / A, B   Cl, CO / Ir / B, A   B, CO / Ir / Cl, A

Очевидно, нет простого способа предсказания, какой именно изомер получится. Каждый случай необходимо исследовать отдельно. Ситуация еще более усложняется из-за того, что при замещении Cl в комплексе Васка на H, Me или Ph присоединение H_2 приводит к образованию продуктов, в которых фосфины находятся в *цис*-положении. Для объяснения этого факта были предложены различные модели [32].

Реакции присоединения с лигандами типа CO и SO_2 (присоединение которого в виде незаряженного лиганда необычно) отличаются тем, что в этом случае не происходит окисления, и образуются 5-координационные 18-электронные продукты Ir^{I}.

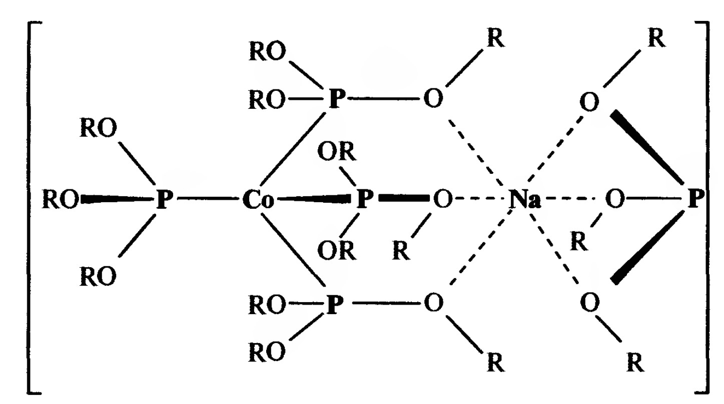
Легко протекающая абсорбция O_2 раствором комплекса Васка сопровождается изменением цвета от желтого до оранжевого. Вернуть исходный цвет можно промыванием азотом. Это одна из наиболее тщательно изученных синтетических систем переноса кислорода (см. т. 1, с. 573). Расстояние O–O, равное 0,130 нм, в кислородсодержащем продукте (см. рис. 14.5,*б*, т. 1, с. 575) достаточно близко к 0,128 нм в надпероксид-ионе O_2^-. Однако это подразумевало бы присутствие парамагнитного Ir^{II}, в то время как соединение диамагнитное. Поэтому процесс обычно рассматривают как окислительное присоединение, в котором O_2 выступает в роли бидентатного пероксид-иона O_2^{2-}, в результате образуется 6-координационный продукт I^{II}. Однако, поскольку этот лиганд образует очень маленький угол на центральном атоме металла, был предложен альтернативный вариант, согласно которому O_2 действует как нейтральный монодентатный лиганд и образуется продукт Ir^{I} с КЧ 5.

Свойства переносчика кислорода, очевидно, в большой степени зависят от точного распределения зарядов в молекуле и стерических факторов. Замещение Cl в комплексе Васка на I приводит к потере способности переносить кислород, причем присоединение кислорода становится необратимым. Это можно объяснить, если учесть, что более низкая электроотрицательность иода делает более высокой электронную плотность на металле, тем самым способствуя взаимодействию $M \rightarrow O_2$: в результате увеличивается прочность связи $M \rightarrow O_2$, а появление заряда на разрыхляющих орбиталях O_2 приводит к увеличению расстояния O–O с 0,130 до 0,151 нм.

Более низкие степени окисления

Известно множество комплексов Co, Rh и Ir, в которых формальная степень окисления металла равна 0, –1 или еще ниже. Многие из этих соединений содержат лиганды CO, CN^- или RNC, поэтому их удобнее обсуждать в разделе, посвященном металлоорганическим соединениям (разд. 26.3.5). Однако другие лиганды, такие как третичные фосфины, также стабилизируют соединения металлов в более низкой степени окисления, примером чему служит коричневый тетраэдрический парамагнитный комплекс $[Co^{0}(PMe_3)_4]$. Его получают восстановлением эфирного раствора $CoCl_2$ амальгамой Mg или Na в присутствии PMe_3. Дальнейшая обработка продукта магнием в ТГФ в присутствии N_2 приводит к образованию $[Mg(thf)_4][Co^{-II}(N_2)(PMe_3)_4]$. Аналогичные реакции с $P(OMe)_3$ и $P(OEt)_3$ приводят к образованию парамагнитных мономеров $[Co^{0}\{P(OR)_3\}_4]$ и диамагнитных димеров $[Co^{0}_2\{P(OR)_3\}_8]$, в то время как более объемный $P(OPr^i)_3$ дает только оранжево-красный мономер. При избытке амальгамы натрия в качестве восстановителя с последним

лигандом образуется белый кристаллический $Na[Co^{-I}\{P(OPr^i)_3\}_5]$. Учитывая хорошую растворимость этого соединения в пентане и d^{10}-конфигурацию Co^{-I}, возможно, что только четыре фосфиновых лиганда непосредственно связаны с комплексообразователем. Одна из возможных формул выглядит следующим образом:



С тридентатным Р-донорным лигандом $MeC\cdot(CH_2PPh_2)_3$(tppme) избыток амальгамы натрия в атмосфере N_2 приводит к образованию темно-коричневого [(tppme)Co–N–N–Co(tppme)], который (что необычно для димера) парамагнитен [33]. Расстояние N–N в линейном мостике составляет 0,118 нм (ср. с 0,1098 нм в N_2, с. 412).

Еще один метод получения соединений металлов низких степенях окисления — это электролитическое восстановление с использованием циклической вольтамперометрии. Можно получить интересные ряды частиц, из которых, возможно, наиболее примечателен основанный на $[Ir^{III}(bipy)_3]^{3+}$: этот комплекс при растворении в MeCN может окисляться до $[Ir^{IV}(bipy)_3]^{4+}$ и последовательно восстанавливаться посредством одноэлектронных стадий с образованием соединений со всеми степенями окисления до $[Ir^{-III}(bipy)_3]^{3-}$ — всего восемь комплексов, связанных между собой окислительно-восстановительными реакциями. Однако ни в коем случае не следует думать, что все восемь были выделены в виде твердых продуктов из раствора. Для этих и других элементов известно много других подобных окислительно-восстановительных рядов.

26.3.4. Биохимия кобальта [34]

Изнуряющее заболевание овец и крупного рогатого скота, известное под разными названиями в зависимости от местности: «сухотка» (Британия), «кустарниковая болезнь» (Новая Зеландия), «болезнь побережья» (Австралия) и «солевая болезнь» (Флорида), было открыто в конце XVIII в. Когда стало ясно, что это состояние анемии, то, естественно, стали думать, что причина заболевания в недостатке железа. Соответственно лечили заболевание (с переменным успехом) введением солей железа. Затем в 1930-х гг. фермеры в Австралии и Новой Зеландии обнаружили, что в железотерапии на самом деле действенной была примесь кобальта, но его роль не была понята. Она стала более очевидной, когда из сырой печени был выделен витамин B_{12}, который, как было показано, обусловливает ее хорошо известную эффективность при лечении злокачественного малокровия. Сейчас установлено, что витамин B_{12} служит коферментом[1] в ряде биохимических процессов, наиболее важный из которых — образование эритроцитов (красных кровяных клеток). Очевидно, он крайне эффективен; например, в теле человека его содержится лишь 2–5 мг, сконцентрированных в печени.

Структура диамагнитного вишнево-красного витамина B_{12} показана на рис. 26.6. Видно, что координационная сфера кобальта имеет много общего с координационной сферой железа в геме (см. рис. 25.7). В обоих случаях металл связан с четырьмя атомами азота ненасыщенного макроцикла (в этом случае часть корринового цикла, который менее симметричен и не настолько ненасыщен, как порфирин в геме) и с имидазольным атомом N в пятой позиции. Основное отличие проявляется в шестой координационной позиции, которая в гемоглобине либо не занята, либо занята O_2. В витамине B_{12} она занята σ-связанным атомом углерода [35], что делает его первым и до сих пор единственным тщательно исследованным природным металлоорганическим соединением. Обычными методами можно выделить продукт, называемый ***цианокобаламином***, который представляет собой тот же витамин B_{12}, но с группой CN^- вместо дезоксиаденозина в шестой координационной позиции. Эта позиция лабильна, и можно получить другие производные, такие как *аквакобаламин*.

Внедрение кобальта в корриновое кольцо влияет на восстановительные потенциалы кобальта и приводит к трем возможным последовательным степеням окисления:

[1] Ферменты (энзимы) — это белки, действующие как специфические катализаторы в биологических системах. Их активность может зависеть от присутствия веществ (часто — это комплексы металлов) со значительно более низкой молекулярной массой. Эти активаторы известны под названием «коферментов».

а

б

Рис. 26.6. Витамин B_{12}: *а* — корриновый цикл, показано плоско-квадратное расположение атомов N и замещаемый атом H; *б* — упрощенная структура B_{12}; с учетом замещенного атома H, связи Co–C и заряда на рибозофосфате, кобальт имеет формальную степень окисления +3. Эту и подобные молекулы обычно представляют как R–[Co^{III}]

Гидроксокобаламин пурпурный ⇌ (+ e^- / − e^-) Витамин B_{12r} коричневый ⇌ (− e^- / + e^-) Витамин B_{12s} сине-зеленый

В природе процессы восстановления проходят с участием ферредоксина (с. 430). Аналогичное поведение на удивление легко можно воспроизвести при помощи более простых модельных соединений. Некоторые наиболее известные из них получают присоединением аксиальных заместителей к плоско-квадратным комплексам Co^{II} с основаниями Шиффа или замещенными глиоксимами (с образованием кобалоксимов) (рис. 26.7). Их восстановленные частицы, содержащие Co^{I}, наряду с витамином B_{12} являются одними из самых мощных из известных нуклеофилов (отсюда их название «супернуклеофилы»), выделяющими H_2 из воды.

а

б

Рис. 26.7. Соединения, моделирующие витамин B_{12}: *а* — производное основания Шиффа; *б* — кобалоксим, в данном случае производное диметилглиоксима

Фактически все биологические процессы, в которых участвует витамин B_{12}, включают обмен заместителей типа

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}(H)-\overset{|}{\underset{|}{C}}(R)- \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{|}{C}}(R)-\overset{|}{\underset{|}{C}}(H)-$$

Немаловажно, что в этом обмене не участвуют протоны растворителя. Точный механизм этих реакций не установлен, но все они включают разрушение связи Co–C. Благодаря изучению модельных систем становится очевидным, что отсутствие полной планарности корринового кольца — важный фактор, контролирующий этот процесс [36].

26.3.5. Металлоорганические соединения [37]

Многие металлоорганические соединения элементов этой группы обладают ценными каталитическими

свойствами. Как было сказано выше, бóльшая часть химических свойств витамина B_{12} обусловлена наличием σ-связи Co–C. Получить простые гомолигандные алкилы и арилы кобальта $[CoR_x]$ не удалось. Однако очевидно, что причина не в термодинамической неустойчивости связи Co–C. Можно синтезировать множество соединений с такими связями, причем не только с лигандами, образующими $(\sigma+\pi)$-связи, такими как фосфины и CO, но и с лигандами, не образующими π-связи, типа оснований Шиффа и глиоксимов. Предположительно, последние обязаны своим существованием не электронным, а стерическим факторам, когда дополнительные лиганды блокируют возможные и энергетически благоприятные пути разложения.

Карбонилы (см. с. 267)

Из-за нечетного числа валентных электронов у элементов этой группы их карбонилы могут удовлетворять правилу 18 электронов только в том случае, если присутствуют связи M–M. Соответственно, они не образуют моноядерных карбонилов; главные карбонилы этих металлов — $[M_2(CO)_8]$, $[M_4(CO)_{12}]$ и $[M_6(CO)_{16}]$. Однако восстановление $[Co_2(CO)_8]$, например, амальгамой натрия в бензоле приводит к образованию тетраэдрического 18-электронного мономерного иона $[Co(CO)_4]^-$, который при подкислении дает бледно-желтый гидрид $[HCo(CO)_4]$. Восстановление с применением металлического натрия в жидком NH_3 приводит к «сверхвосстановленным» $[M(CO)_3]^{3-}$ (M = Co, Rh, Ir), содержащим элементы 9-й группы в их низшей формальной степени окисления [38]

Значение карбонилов кобальта обусловлено их ролью как катализаторов в реакциях гидроформилирования (см. выше). Первоначальный и все еще широко применяемый процесс основан на использовании солей кобальта, а не более новых катализаторов родия (с. 459–460). Механизм каталитического цикла с кобальтом труднее установить, однако ясно, что активным соединением служит гидрид $[HCo(CO)_4]$. Более того, кажется правдоподобным, что сам цикл практически не отличается от приведенного на рис. 26.5, за исключением того, что он начинается с отщепления CO из $[HCo(CO)_4]$, а не фосфина из $[Rh(CO)H(PPh_3)_3]$. Таким образом получается похожий координационно-ненасыщенный интермедиат, к которому может присоединиться алкен. К недостаткам системы, как уже упоминалось, относятся низкая специфичность, что приводит к образованию продуктов с разветвленной цепью, и необходимость высоких температур (> 150 °C) и давления (~200 атм). Кроме того, летучесть $[HCo(CO)_4]$ создает проблемы при регенерации.

Двухъядерные октакарбонилы получают нагреванием металла (или в случае иридия $IrCl_3$ + металлическая медь) при высоком давлении CO (200–300 атм). До сих пор лучше всего изучен $Co_2(CO)_8$, а два других карбонила описаны недостаточно полно; октакарбонил Co — это чувствительное к воздуху оранжево-красное твердое вещество, плавящееся при температуре 51 °C. Его структуру с двумя мостиковыми карбонильными группами (рис. 26.8,*а*), возможно, легче всего объяснить образованием «изогнутой» связи Co–Co при перекрывании орбиталей металла, расположенных под углом (гибриды d^2sp^3). Однако в растворе эта структура находится в равновесии со второй формой (рис. 26.8,*б*), у которой нет мостиковых карбонилов и которая не распадается только благодаря связи Co–Co.

Наиболее устойчивые карбонилы родия и иридия — это соответственно красное и желтое твердые вещества $[M_4(CO)_{12}]$, получаемые нагреванием MCl_3 с металлической медью под давлением CO, равным 200 атм. Аналогичное черное соединение кобальта легче получить нагреванием $[Co_2(CO)_8]$ в инертной атмосфере:

$$2[Co_2(CO)_8] \xrightarrow{50\,°C} [Co_4(CO)_{12}] + 4\,CO$$

Структуры этих карбонилов показаны на рис. 26.8,*в, г*. В соединении Ir тетраэдр из атомов металла удерживается только связями M–M, а в соединениях Rh и Co присутствуют три мостиковые карбонильные группы. Подобное различие уже отмечалось в случае трехъядерных карбонилов Fe, Ru и Os (с. 431), и объяснить его можно так же [39]. Тетраэдры M_4 для Co и Rh достаточно малы, чтобы разместиться внутри икоаэдра из лигандов CO, в то время как более крупный тетраэдр Ir_4 требует менее плотное кубооктаэдрическое расположение лигандов.

Из карбонилов $[M_6(CO)_{16}]$ наиболее известно темно-коричневое соединение Rh, получаемое одновременно с $[Rh_4(CO)_{12}]$ и отделяемое от него. В твердом виде его структура представляет собой октаэдр из фрагментов $Rh(CO)_2$, а остальные четыре группы CO служат мостиками над четырьмя гранями октаэдра (рис. 26.8,*д*). Известны черный изоморфный и, предположительно, изоструктурный аналог Co и изоструктурный красный аналог Ir. Встречается и второй изомер карбонила Ir чер-

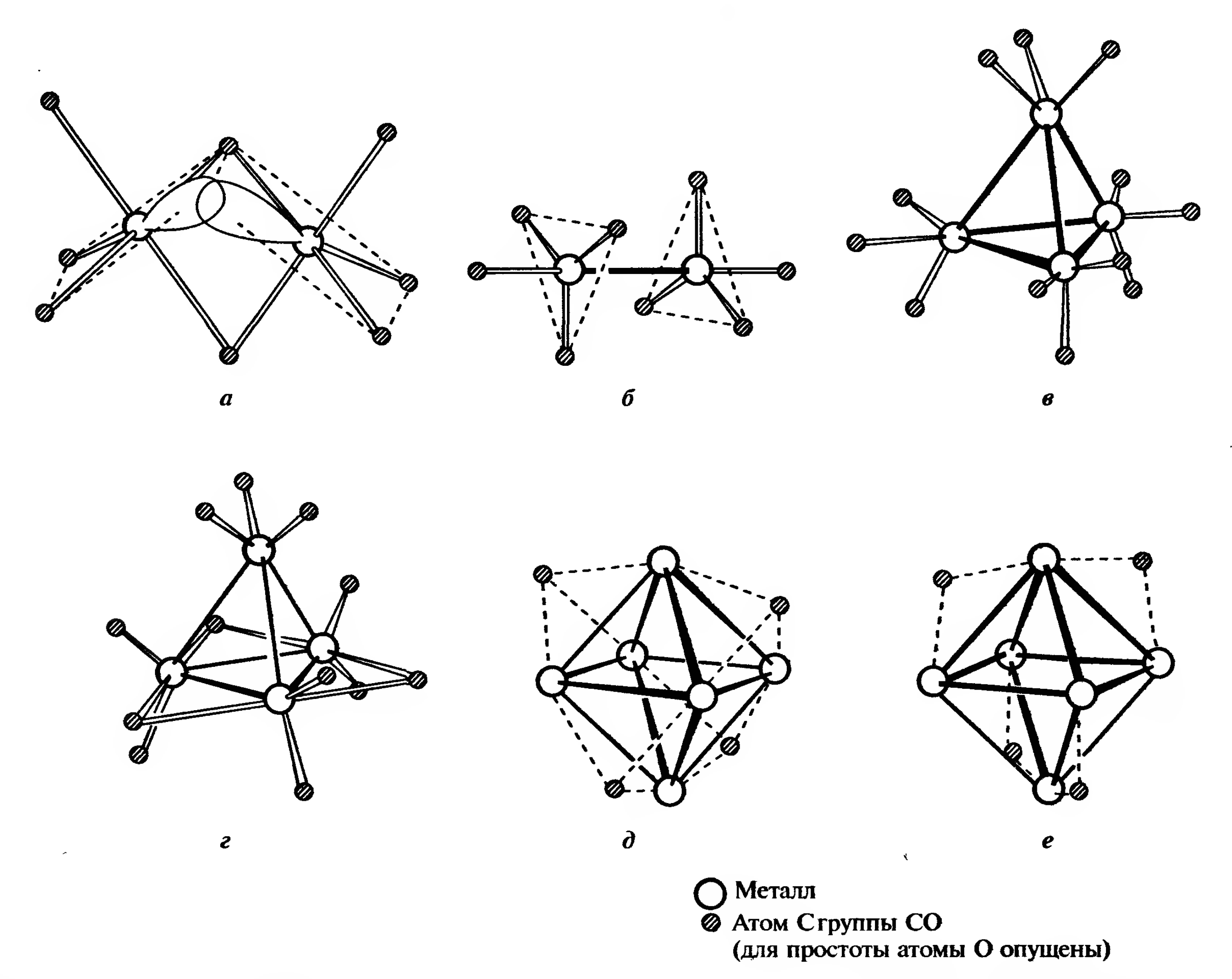


Рис. 26.8. Структуры молекул некоторых бинарных карбонилов Co, Rh и Ir. *а* — $Co_2(CO)_8$ в твердом состоянии; показано образование «изогнутой» связи Co–Co; *б* — $Co_2(CO)_8$ в растворе; *в* — $Ir_4(CO)_{12}$; *г* — $M_4(CO)_{12}$ (M = Co, Rh); *д* — $M_6(CO)_{16}$ (M = Co, Rh и Ir (красный изомер)); *е* — черный изомер $Ir_6(CO)_{16}$

ного цвета, единственное отличие которого состоит в том, что у него четыре мостиковые CO-группы расположены над ребрами, а не над гранями. И снова можно дать объяснение на основе модели полиэдра лигандов. В обеих структурах лиганды занимают 16 вершин четырехшапочного усеченного тетраэдра. В одном случае четыре «шапки» являются лигандами, связывающими грани, в другом — ребра. Две структуры связаны между собой простым вращением октаэдра M_6 вокруг оси C_4 [39].

Карбонильные гидриды и карбонилат-анионы получают восстановлением нейтральных карбонилов; помимо моноядерных анионов металлов были получены (часто термолизом) анионные частицы с очень большим числом ядер. Особенно много их для Rh; структуры определенных анионов Rh_{13}, Rh_{14}, Rh_{15} удобно представить либо в виде полиэдров с инкапсулированными дополнительными атомами металла, либо как гексагональную плотнейшую упаковку или объемно-центрированную кубическую кладку из атомов металла, стабилизированную лигандами CO. Типичным примером может служить $[Rh_{13}H_3(CO)_{24}]^{2-}$ (рис. 26.9,*а*).

Анионный кластер $[Ir_6(CO)_{15}]^{2-}$ октаэдрический. За последнее время выросло число сообщений о получении кластеров Ir, хотя получить их труднее, а выход продукта обычно меньше, чем для родия. $[Ir_{14}(CO)_{27}]^-$ демонстрирует максимальную известную в настоящее время нуклеарность для Ir. Его получают в виде черных кристаллов при окислении $[Ir_6(CO)_{15}]^{2-}$ ферроцений-ионом [40] (рис. 26.9,*б*).

Внедрение междоузельных или инкапсулированных гетероатомов весьма обычно и ведет к стабилизации структуры. Чаще всего это углерод, источником которого (как и для кластеров элементов 8-й группы, с. 434) служит растворитель или расщепление лиганда CO. Карбидный атом C дает 4 электрона на связывание в кластере; в 90-элект-

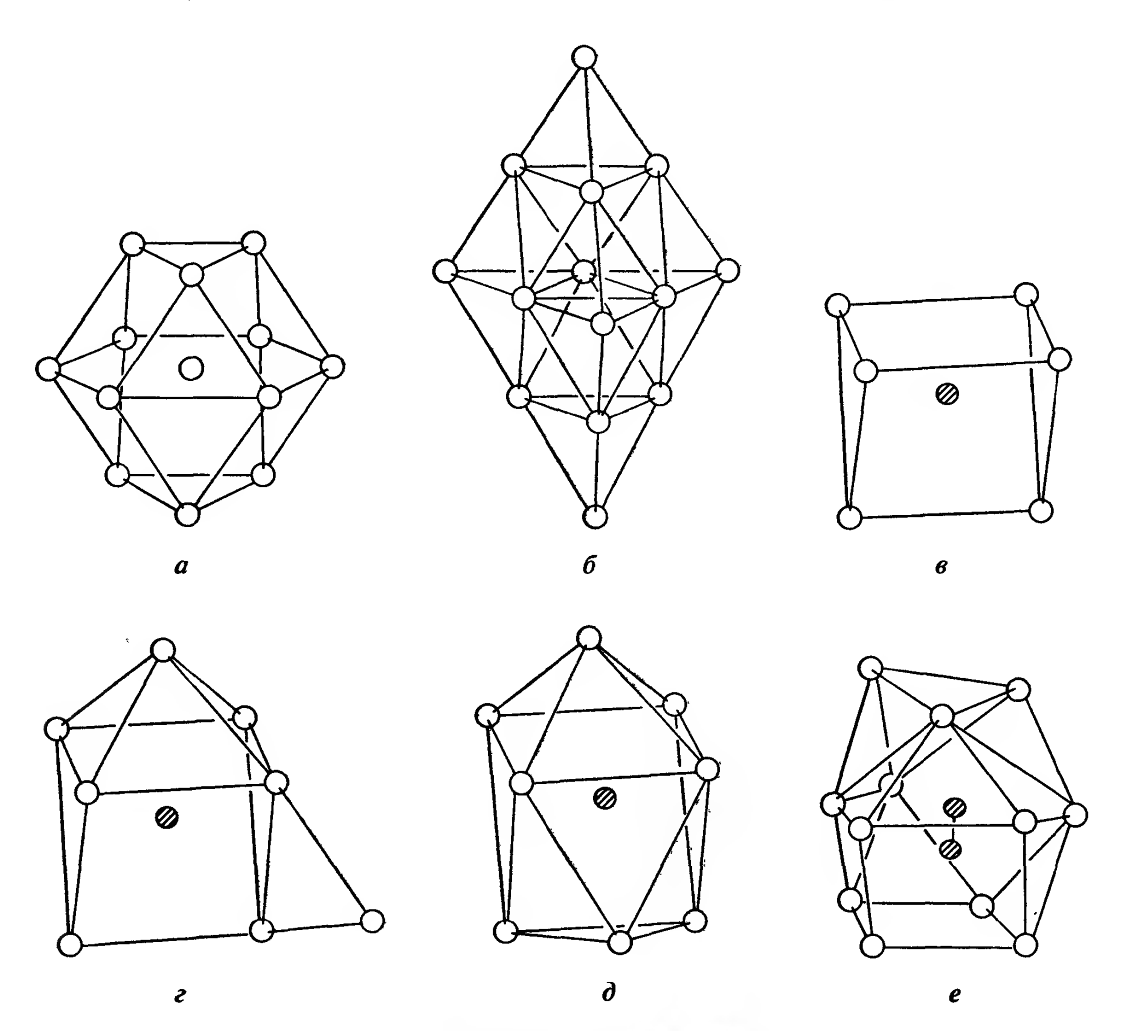


Рис. 26.9. Схематическое изображение остовов некоторых кластеров металлов 9-й группы. *а* — $[Rh_{13}H_3(CO)_{24}]^{2-}$, атомы Н перемещаются внутри кластера; *б* — $[Ir_{14}(CO)_{27}]^-$; *в* — $[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$; *г* — $[Rh_8C(CO)_{19}]$; у тригональной призмы из 6 атомов Rh одна грань «накрыта» седьмым атомом Rh, а одно ребро связано мостиковым восьмым атомом Rh; *д* — $[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$; 8 атомов Со образуют искаженную двухшапочную тригональную призму, которую можно также рассматривать как искаженную квадратную антипризму; *е* — $[Rh_{12}(C_2)(CO)_{25}]$

ронном $[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$ наблюдается тригонально-призматическая координация Rh_6 вокруг центрального атома С (рис. 26.9,*в*). Более сложная геометрия обнаружена в $[Rh_8C(CO)_{19}]$ (рис. 26.9,*г*) и $[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$ (рис. 26.9,*д*): эти два изоэлектронных кластера не изоструктурны, хотя с помощью небольшого искажения можно (гипотетически) превратить один в другой. Центральный карбидо-С в квадратно-антипризматическом $[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$ формально 8-координированный, причем расстояния Со–С находятся в диапазоне 0,195–0,220 нм со средним значением 0,207 нм. Еще более сложная структура у больших кластеров Rh с двумя атомами С: $[Rh_{12}(C_2)(CO)_{25}]$ (структура на рис. 26.9,*е* не имеет элементов симметрии, однако видно, что кластер Rh_{12} окружает группу C_2, в которой расстояние С–С составляет всего 0,147 нм). Кроме того, в кластере также имеются 14 концевых СО-групп, 10 μ-СО-групп и одна группа μ_3-СО. Напротив, $[Rh_{15}(C)_2(CO)_{28}]^-$ содержит отдельные 6-координированные (октаэдрические) атомы С, симметрично расположенные с двух сторон от центрального атома Rh, который помимо этих атомов С имеет в качестве ближайших соседей 12 атомов Rh. И в этом случае примечательно приближение к структуре металла, что представляет основной интерес при конструировании больших кластеров и изучении их химической и каталитической активности.

Было также осуществлено инкапсулирование атомов Н, Р, As, S, например: $[Rh_{13}(H)_3(CO)_{24}]^{2-}$, $[Rh_9P(CO)_{21}]^{2-}$, $[Rh_{10}As(CO)_{22}]^{3-}$ и $[Rh_{17}(S)_2(CO)_{32}]^{3-}$. Недавно был закапсулирован атом N: $[Rh_{14}(N)_2(CO)_{25}]^{2-}$ и $[Rh_{23}(N)_4(CO)_{38}]^{3-}$ [41]. Последний из этих кластеров — самый большой из до сих пор описанных кластеров Rh. Он представляет

собой неправильный полиэдр из 21 атома Rh с инкапсулированными в нем парой особенно близко расположенных атомов Rh (0,2571 нм) и четырьмя атомами N, каждый из которых занимает полуоктаэдрическую позицию.

Конечно, существует большое число других производных карбонилов. Так, Ir образует много карбонилгалогенидов типа $[Ir^{I}(CO)_3X]$, $[Ir^{I}(CO)_2X_2]^-$, $[Ir^{III}(CO)_2X_4]^-$ и $[Ir^{III}(CO)X_5]^{2-}$, однако устойчивость карбонилгалогенидов уменьшается в ряду Ir > Rh > Co. Для кобальта они очень неустойчивы, и известен только тип $[Co(CO)_4X]$.

Как правило, производные получают замещением CO другими лигандами, в том числе фосфинами, лигандами с другими донорными атомами из элементов 15-й группы, NO, меркаптанами и ненасыщенными органическими молекулами типа алкенов, алкинов и циклопентадиенилов.

Циклопентадиенилы

Кобальтоцен $[Co^{II}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ — это темно-пурпурное чувствительное к воздуху соединение, получаемое взаимодействием циклопентадиенида натрия и безводного $CoCl_2$ в тетрагидрофуране. Имея на один электрон больше, чем ферроцен, оно парамагнитно (магнитный момент 1,76 μ_B). Кобальтоцен термически устойчив вплоть до 250 °C; он теряет этот «лишний» электрон и образует желто-зеленый ион кобальтоцения $[Co^{III}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]^+$, который сопротивляется дальнейшему окислению и стабилен даже в концентрированной HNO_3. Однако, подобно изоэлектронному ферроцену, он подвержен нуклеофильной атаке на циклы.

Известен также родоцен $[Rh(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$, однако он неустойчив к окислению и склонен образовывать димеры. Утверждения о существовании иридоцена, возможно, относятся к комплексам Ir^{III}. Однако несомненно известны желтые катионы родоцения и иридоцения; они подобны катиону кобальтоцения по устойчивости к окислению и подверженности нуклеофильной атаке.

Известны многочисленные «полусэндвичевые» соединения типа $[M(\eta^5\text{-}C_5R_5)L_2]$ (M = Rh, Ir; R = H, Me; L = CO, фосфин и т.п.). Они представляют собой полезные реагенты. Например, $[Ir(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2]$ — отличный нуклеофил, кроме того, он используется для фотохимической активации связей C–H в алканах. В последней роли он особенно эффективен, если растворителем служит сверхкритический CO_2 [42].

Литература

1 L.B. Hunt, *Platinum Metals Rev.*, **31**, 32–41 (1987).
2 J. Hill, Chap. 2 in D. Thompson (ed.), *Insights into Speciality Inorganic Chemicals*, pp. 5–34, R.S.C., Cambridge, 1995.
3 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., Vol. 6, pp. 760–777, Interscience, New York, 1993.
4 K. Maderand, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1647–1654 (1993).
5 M. Hong, Z. Huang, X. Lei, G. Wei, B. Kang, H. Liu, *Polyhedron*, **10**, 927–934 (1991).
6 J. El Nakat, K.J. Fisher, I.G. Dance, G.D. Willet, *Inorg. Chem.*, **32**, 1931–1940 (1993).
7 N. Bartlett, A. Tressaud, *Comptes Rendus*, **278C**, 1501–1504 (1974).
8 M.V. Korobov, L.N. Savinova, L.N. Sidorov, *J. Chem. Thermodynam.*, **25**, 1161–1168 (1993).
9 A.K. Brisdon, J.H. Holloway, E.G. Hope, W. Levason, *Polyhedron*, **11**, 7–11 (1992).
10 E.K. Byrne, D.S. Richeson, K.H. Theopold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1491–1492 (1986).
11 I.J. Ellison, R.D. Gillard, *Polyhedron*, **15**, 339–348 (1996).
12 J. Owen, K. W.H. Stevens, *Nature*, **171**, 836 (1953).
13 P. Hendry, A. Ludi, *Adv. Inorg. Chem.*. **35**, 117–198 (1990).
14 R.G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd ed., VCH, Weinheim, 1991, 465 pp.; T.J. Meyer, H. Taube, Chap. 9 in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, pp. 331–384, Pergamon Press, Oxford, 1987.
15 R.D. Gillard, *Prog. Inorg. Chem.*, **7**, 215–276 (1966).
16 Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. В 2-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 2, 1987, с. 109–114.
17 N.S.A. Edwards, I.J. Ellison, R.D. Gillard, B. Mile, *Polyhedron*, **12**, 371–374 (1993).
18 I.J. Ellison, R.D. Gillard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 851–853 (1992).
19 A.Z. Al-Rubaie, Y.N. Al-Obaidi, L.Z. Yousif, *Polyhedron*, **9**, 1141–1146 (1990).
20 W. Bronger, M. Gehlen, G. Auffermann,. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1983–1985 (1994).
21 T.M.G. Carneiro, D. Matt, P. Braunstein, *Coord. Chem. Revs.*, **96**, 49–88 (1989).
22 M.P. Garcia, M.V. Jime nez, L.A. Oro, F.J. Lahoz, *Organometallics*, **12**, 4660–4663 (1993).
23 R.S. Hay-Motherwell, S.U. Koschmieder, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2821–2830 (1991).
24 K.K. Pandey, D.T. Nehete, R.B. Sharma, *Polyhedron*, **9**, 2013–2018 (1990).
25 F.A. Cotton, R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Clarendon Press, Oxford, 1993, 787 pp. (Есть перевод: Ф. Коттон, Р. Уолтон. *Кратные связи металл–металл*. Пер. с англ. — М.: Мир, 1985.)
26 P. Thuery, J. Zarambowitch, *Inorg. Chem.*, **25**, 2001–2008 (1986).
27 с. 480–504 в **[16]**.
27a F. Bernhard, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 187–191 (1994).
28 K.R. Dunbar, S.C. Haefner, *Inorg. Chem.*, **31**, 3676–3679 (1992).
29 J.F. Young, J.A. Osborn, F.H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 131–132 (1965).

30 R.S. Dickson, *Homogeneous Catalysis with Compounds of Rhodium and Iridium*, D. Reidel, Dordrecht, 1985, 278 pp.
31 L. Vaska, J.W. Di Luzio, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2784–2785 (1961).
32 M.J. Burk, M.P. McGrath, R. Wheeler, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5034–5039 (1988).
33 F. Cecconi, C.A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, M. Bacci, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 731–733 (1985).
34 W. Kaim, B. Schwerderski, pp. 39–55 of *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, Chichester, 1994; L.R. Milgrom, *Chem. in Brit.*, **31**, 923–927 (1994).
35 D.C. Hodgkin, *Proc. Roy. Soc.*, A, **288**, 294–305 (1965).
36 M. Ravikanth, T.K. Chanreshekar, *Structure and Bonding*, **82**, 105–188 (1995).
37 R.S. Dickson, *Organometallic Chemistry of Rhodium and Iridium*, Academic Press, New York, 1983, 432 pp.; C. White, *Organometallic Compounds of Cobalt, Rhodium and Iridium*, Chapman & Hall, London, 1985, 296 pp.
38 J.E. Ellis, *Adv. Organometallic Chem.*, **31**, 1–52 (1990).
39 B.F.G. Johnson, Y.V. Roberts, *Polyhedron*, **12**, 977–990 (1993).
40 R.D. Pergola, L. Garlaschelli, M. Manassero, N. Masciocchi, P. Zanello, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **32**, 1347–1349 (1993).
41 S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1405–1406 (1992).
42 M. Jobling, S.M. Howdle, M.A. Healy, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1287–1290 (1990).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	**28 Ni**	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	**46 Pd**	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	**78 Pt**	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

27 Никель, палладий и платина

27.1. Введение

Никелевый сплав был известен в Китае еще более 2000 лет тому назад, а саксонским рудокопам была знакома руда красноватого цвета, NiAs, внешне напоминающая Cu_2O. Горняки приписывали свои неудачи при попытках выделить из этой руды медь козням дьявола и назвали ее «купферникель» (медь старого Ника). В 1751 г. А. Кронстедт выделил из некоторых шведских руд загрязненный металл. Идентифицировав его как металлический компонент купферникеля, он назвал новый металл никелем. В 1804 г. И. Рихтер получил намного более чистый образец никеля, что позволило ему уточнить физические характеристики металла.

Неочищенную природную платину ремесленники древнего Египта, по-видимому, использовали вместо серебра, не подозревая об этом, Известно также, что платина использовалась индейцами Эквадора (до завоевания испанцами) для изготовления небольших ювелирных украшений. Появление металла в Европе — запутанная и захватывающая история [1]. В 1736 г. А. де Уллоа, испанский астроном и морской офицер, обнаружил неподдающийся обработке металл (платина; испанск. *platina* — уменьшительное от *plata*, т.е. «маленькое серебро») в золотых рудниках на территории нынешней Колумбии. При возвращении на родину в 1745 г. его корабль сначала подвергся нападению пиратов, а потом был захвачен Британским флотом. Де Уллоа был доставлен в Лондон, а его бумаги конфискованы. Однако, к счастью, члены Королевского Общества отнеслись к нему по-дружески, и в 1746 г. он был избран в члены этого Общества, тогда же ему были возвращены его бумаги. Тем временем в 1741 г. К. Вуд привез в Англию первые образцы металла. После появившейся наконец публикации отчета де Уллоа в 1748 г. в Англии и Швеции началось исследование свойств металла. Его называли «восьмым металлом» (с древнейших времен было известно семь металлов: Au, Ag, Hg, Cu, Fe, Sn и Pb) и «белым золотом» (сейчас этот термин используется для обозначения сплава Au/Pd). Много трудностей вызвала обработка этого металла вследствие его высокой температуры плавления и хрупкости (из-за присутствия примесей Fe и Cu). В обстановке строгой секретности в Испании[1)] французом П. Шабено, а затем в Лондоне У. Волластоном [2] были разработаны методы порошковой металлургии. Волластон за период 1800–1821 гг. получил больше тонны ковкой платины. Необходимость разработки этих методов была вызвана тем, что используемые для выделения металла химические методы приводили к образованию легко крошащегося губчатого осадка. Лишь спустя полвека, после появления печей, способных создавать достаточно высокие температуры, стало возможным получать легко обрабатываемую переплавленную платину в промышленном масштабе.

В 1803 г. при изучении свойств платины Волластон из маточного раствора, оставшегося после осаждения платины в виде $(NH_4)_2PtCl_6$ из раствора в царской водке, выделил и идентифицировал палладий. Он назвал его в честь недавно открытого астероида Паллады, который в свою очередь был назван так в честь греческой богини мудрости (παλλαδιον).

1) На самом деле первыми были индейцы Южной Америки, которым платина была доступна только в виде мелких, сортируемых вручную зерен, которые следовало обрабатывать, используя оригинальную, пусть и примитивную порошковую металлургию.

27.2. Элементы

27.2.1. Распространенность и нахождение в природе

По распространенности в земной коре никель занимает седьмое место среди переходных металлов и двадцать второе среди всех элементов ($9{,}9 \cdot 10^{-3}$%). Его руды, имеющие промышленное значение, можно разделить на две группы.

1) *Латериты* — оксидно-силикатные руды. В качестве примеров можно назвать гарниерит $(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$ и Ni-Fe-лимонит $(Fe,Ni)O(OH) \cdot nH_2O$, которые из-за процесса выветривания сконцентрированы в зоне тропических дождей (Новая Каледония, Куба и Квинсленд).
2) *Сульфиды*, например пентландит $(Ni,Fe)_9S_8$, содержащие также медь, кобальт и благородные металлы. Обычно руды содержат около 1,5% Ni. Они залегают в более умеренных регионах, таких как Канада, бывший Советский Союз и Южная Африка.

Арсенидные руды, такие как никелин (купферникель) NiAs, смальтин $(Ni,Co,Fe)As_2$ и герсдорфит (никелевый блеск) (NiAsS), уже не имеют промышленного значения.

Наиболее значительное месторождение никеля находится в бассейне Садбери (Канада). Оно было открыто в 1883 г. во время строительства канадской трансконтинентальной железной дороги и представляет собой выходящие на поверхность сульфидные породы по краю огромного бассейна шириной 17 миль и длиной 37 миль (возможно, метеоритного кратера). В этом районе в настоящее время добывают 15 элементов (Ni, Cu, Co, Fe, S, Te, Se, Au, Ag и все 6 платиновых металлов).

Хотя оценки их распространенности сильно варьируются, Pd и Pt (приблизительно $0{,}015 \cdot 10^{-4}$ и $0{,}01 \cdot 10^{-4}$% соответственно) являются намного более редкими по сравнению с Ni. Обычно они ассоциированы с другими платиновыми металлами и встречаются либо в виде природных россыпей (т.е. аллювиальных месторождений), либо в форме сульфидов или арсенидов в сульфидных рудах Ni, Cu и Fe. До 1820 г. все платиновые металлы добывались в Южной Америке. Однако в 1819 г. на Урале было обнаружено первое из ряда богатых аллювиальных месторождений, сделавших Россию основным поставщиком этих металлов в следующем столетии. С недавнего времени основным источником стали медно-никелевые руды Южной Африки и России (где Норильско-Талнахское месторождение находится далеко за Северном полярным кругом); часть руды поставляется также из Садбери.

27.2.2. Получение и применение металлов [3, 3а, 4]

Методы получения всех трех металлов сложны и зависят от конкретной руды, поэтому здесь дано лишь их краткое описание. Для никеля оксидные руды не поддаются концентрированию обычными физическими методами разделения, поэтому обработке приходится подвергать всю руду. Напротив, сульфидные руды можно сконцентрировать флотацией и методами магнитного разделения. По этой причине основная часть добываемого никеля производится из этих руд, хотя доля латеритных руд достаточно велика.

Четверть всего производимого в мире никеля получают в Садбери. Там диоксид кремния добавляют в никелево-медный концентрат, который затем подвергают обжигу и плавке. Это уменьшает содержание сульфида и железа, так как сульфид железа превращается сначала в оксид, а затем в силикат и удаляется в виде шлака. В результате остается «штейн» сульфидов никеля и меди, который остужают в течение нескольких дней. За это время Ni_3S_2, Cu_2S и металлический Ni/Cu[1)] образуют отдельные фазы, которые можно разделить механическим способом. (В применяемом раньше оксфордском процессе штейн нагревали с $NaHSO_4$ и коксом, получая расплавленный Na_2S, который растворял сульфид меди и образовывал верхний слой. Под ним оставался слой сульфида никеля. При затвердевании серебристый верхний слой отрезался от черного нижнего слоя). Штейн можно сразу отлить в виде анода (в качестве катода применяют лист чистого никеля) и подвергнуть электролизу с использованием в качестве электролита водных растворов $NiSO_4$, $NiCl_2$. В другом варианте процесса штейн выщелачивают соляной кислотой, кристаллизуют хлорид никеля, превращают его в оксид высокотемпературным окислением на воздухе и, наконец, восстанавливают оксид до металла водородом при 600 °C.

Все еще используется карбонильный процесс, разработанный в 1899 г. Л. Мондом, хотя он в ос-

[1)] Эту металлическую фазу используют для получения благородных металлов, которые избирательно растворяются в ней.

новном представляет исторический интерес. По этому методу нагретый оксид сначала восстанавливается водородом водяного газа ($H_2 + CO$). При атмосферном давлении и температуре ~50 °С никель, содержащий примеси, реагирует с оставшимся CO с образованием летучего $Ni(CO)_4$. Его пропускают над гранулами чистого никеля, образующими центры кристаллизации, при температуре 230 °С, при которой карбонил разлагается с осаждением никеля 99,95% чистоты, а CO повторно используется в цикле.

$$Ni + 4\,CO \underset{230\,°C}{\overset{50\,°C}{\rightleftharpoons}} Ni(CO)_4$$

На современном канадском заводе применяют несколько более высокое давление и температуру (например 20 атм и 150 °С) для получения карбонила, однако основной принцип процесса Монда сохраняется.

Объем мирового производства никеля достигает 1,0 млн т, в том числе (в 1995 г.) 25% — в странах бывшего Советского Союза, 18% — в Канаде, 12% — в Новой Каледонии, 10% — в Австралии. Большая его часть используется при производстве сплавов, как содержащих железо, так и цветных. В 1889 г. Дж. Райли из Глазго опубликовал отчет о том, какой эффект оказывает добавление никеля к стали. Этот отчет заметили в ВМФ США, и в результате никелевые стали начали использовать при производстве бронированных плит. Нержавеющие стали содержат до 8% Ni, об использовании сплава альнико для создания постоянных магнитов уже говорилось (с. 441).

К цветным сплавам относят и так называемое «никелевое серебро» (или немецкое серебро, нейзильбер), содержащее 10–30% Ni, 55–65% Cu и Zn. Посеребренный нейзильбер широко известен как материал для изготовления столовых приборов. Монель-металл (68% Ni, 32% Cu, следовые количества Mn и Fe) используется в аппаратах для работы с вызывающими коррозию веществами, такими как F_2. Медно-никелевые сплавы (до 80% Cu) применяются для чеканки «серебряных» монет. К другим хорошо известным сплавам, содержащим Ni, относятся нихром (60% Ni, 40% Cr) с очень низким температурным коэффициентом электрического сопротивления и инвар с очень низким коэффициентом теплового расширения. Никелевое покрытие, нанесенное гальваническим способом, служит идеальной подложкой при хромировании. Меньшее количество никеля используется в качестве катализатора при гидрировании ненасыщенных растительных масел и в производстве Ni/Fe-аккумуляторов.

Около 98% мировой добычи платины приходится на три страны: бывший Советский Союз (49%), ЮАР (43%) и Канаду (6%). Из-за различного соотношения Pt и Pd в минералах ЮАР является основным поставщиком платины, а бывший СССР — палладия. Только в ЮАР (где комплекс Бушвелда содержит свыше 70% мировых запасов платиновых металлов с концентрацией 8–9 г на тонну) платиновые металлы представляют собой основной продукт производства. На всех остальных месторождениях, где концентрация составляет доли грамма на тонну, каждый год необходимо добывать, измельчать, плавить миллионы тонн руды. Концентрат платиновых металлов получают из металлической фазы сульфидного штейна (см. выше), либо из анодных шламов при электролитической очистке благородных металлов. Из них при помощи сложных процессов получают все шесть платиновых металлов, а также Ag и Au. Традиционные методы основывались на избирательном осаждении, их разрабатывали под определенный состав концентрата. Хотя эти методы все еще используются, эффективность разделения невысока. Кроме того, необходима дорогостоящая рециркуляция. Весьма эффективные селективная экстракция и ионообменные методы все больше вытесняют классические процессы. На рис. 27.1 показан типичный процесс селективной экстракции (см. также с. 403, 441).

В настоящее время ежегодное производство всех платиновых металлов составляет ~380 т, из которых ~150 т приходится на долю платины и 210 т — на палладий. Около 35–40% Pt и приблизительно половина от этого количества Pd применяется в системах каталитического дожигания выхлопных газов. Примерно такое же количество Pt используется для изготовления ювелирных изделий, а 18% — в нефтяной промышленности и при производстве стекла. Самая большая область применения Pd — производство компонентов для электронного оборудования (46%), 25% металла используется в стоматологии и 10% — для катализаторов процессов гидрирования и дегидрирования[1].

[1] Не следует забывать о том, что платина играла решающую роль в развитии многих отраслей науки, хотя речь может идти о малых количествах металла. Надежные тигли из Pt были абсолютно необходимы в классическом анализе, лежащем в основе химии. Она также широко применялась при создании электрического телеграфа, производстве ламп накаливания и электронных ламп.

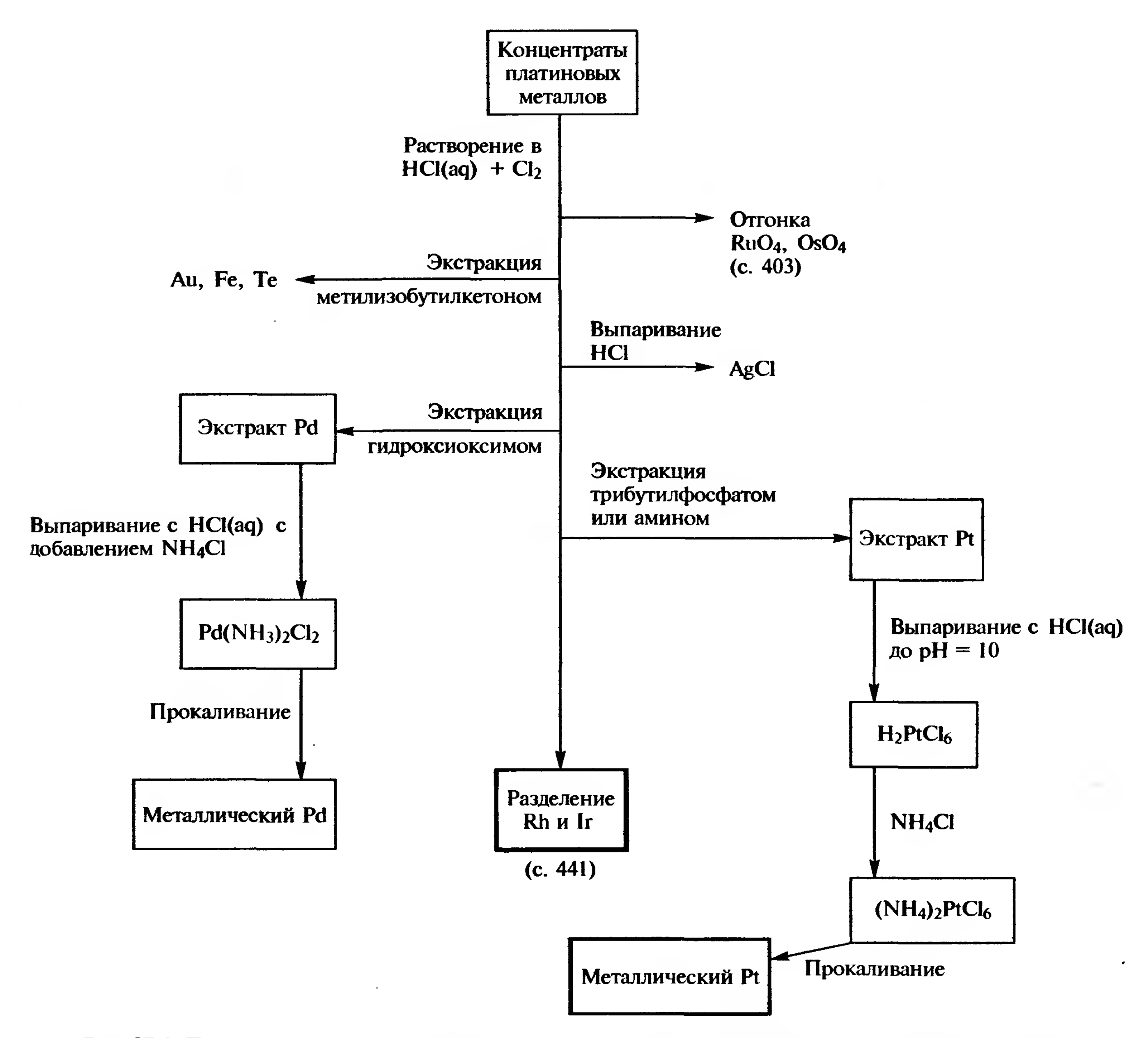


Рис. 27.1. Технологическая схема получения палладия и платины методом селективной экстракции

27.2.3. Свойства элементов и простых веществ

В табл. 27.1 приведены некоторые свойства элементов этой группы и их простых веществ. Большое число природных изотопов ограничивает точность определения атомных масс этих элементов, хотя значение для Ni было улучшено на два порядка в 1989 г., а для Pt — в 15 раз в 1995 г. Трудности в получении высокочистых металлов также зачастую приводили к разбросу данных по некоторым физическим свойствам, в то время как механическая предыстория образца оказывает значительное влияние на такие свойства, как твердость. Все три металла серебристо-белые, блестящие, ковкие и пластичные, поэтому они легко поддаются обработке. Их также легко получить в мелкодисперсной форме, обладающей высокой каталитической активностью. *Платиновая чернь*, например, представляет собой бархатистый черный порошок, получаемый добавлением этанола к водному раствору $PtCl_2$ в KOH при нагревании. Широкое применение платины в лабораторных условиях обусловлено и тем, что ее коэффициент расширения практически такой же, как у натриевого стекла. Это делает возможным впаивание в него Pt с образованием постоянного спая.

Подобно Rh и Ir, все члены этой группы имеют ГЦК решетку, предсказываемую расчетами на основе зонной теории для элементов с почти заполнен-

Таблица 27.1. Свойства никеля, палладия и платины

Свойство		Ni	Pd	Pt
Атомный номер		28	46	78
Число природных изотопов		5	6	6 [а]
Атомная масса		58,6934(2)	106,42(1)	195,078(2)
Электронная конфигурация		$[Ar]3d^84s^2$	$[Kr]4d^{10}$	$[Xe]4f^{14}5d^96s^1$
Электроотрицательность		1,8	2,2	2,2
Металлический радиус (КЧ 12), нм		0,124	0,137	0,1385
Эффективный ионный радиус (КЧ 6), нм	V	–	–	0,057
	IV	0,048	0,0615	0,0625
	III	0,056 (ls), 0,060 (hs) [б]	0,076	–
	II	0,069	0,086	0,080
Т. пл., °С		1455	1552	1769
Т. кип., °С		2920	2940	4170
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$		17,2(±0,3)	17,6(±2,1)	19,7(±2,1)
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$		375(±17)	362(±11)	469(±25)
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$		429(±13)	377(±3)	545(±21)
Плотность (20 °С), г · см$^{-3}$		8,908	11,99	21,45
Удельное электрическое сопротивление (20 °С), мкОм · см		6,84	9,93	9,85

[а] У всех изотопов нулевой ядерный спин за исключением ^{195}Pt (распространенность 33,8%), у которого ядерное спиновое квантовое число $^1/_2$. Этот изотоп широко применяется в спектроскопии ЯМР как для прямого наблюдения резонанса ^{195}Pt, так и для наблюдения свойств его «спутников». Так, сигнал некоторого ядра, взаимодействующего с ядром ^{195}Pt, расщепляется на дублет, симметричный относительно центрального нерасщепленного сигнала, возникающего от частиц с пятью остальными изотопами Pt. Относительная интенсивность этих трех линий составит: $(^1/_2 \cdot 33{,}8) : 66{,}2 : (^1/_2 \cdot 33{,}8)$, т.е. 1 : 4 : 1.

[б] ls — низкоспиновый, hs — высокоспиновый.

ной *d*-оболочкой. В этой части периодической таблицы при движении вдоль периода плотности и температуры плавления металлов уменьшаются с увеличением атомного номера. Так, хотя при сравнении с большинством элементов *d*-блока их следует рассматривать как плотные тугоплавкие металлы, этими свойствами они обладают в меньшей степени, чем их непосредственные предшественники, а плотность и температура плавления палладия — наименьшие среди платиновых металлов.

Никель ферромагнитен, но в меньшей степени, чем железо или кобальт, и его точка Кюри также ниже (375 °С).

27.2.4. Химические свойства

В виде слитков ни один из этих элементов не обладает высокой химической активностью. Они очень устойчивы к коррозии на воздухе при нормальной температуре. Однако никель тускнеет при нагревании на воздухе, а в мелкодисперсном состоянии пирофорен (поэтому с мелкодисперсными никелевыми катализаторами нужно обращаться очень осторожно). Палладий также образует оксидную пленку при нагревании на воздухе.

При нагревании Ni реагирует с B, Si, P, S и галогенами, хотя с F_2 реакция протекает медленнее, чем для большинства металлов. При температуре красного каления он окисляется паром и растворяется в разбавленных минеральных кислотах: в большинстве кислот медленно, однако в разбавленной HNO_3 — довольно быстро. В то же время концентрированная HNO_3 его пассивирует, а сухие галогеноводороды оказывают на него лишь незначительное действие. Примечательна его устойчивость к водным растворам щелочей, поэтому его используют в качестве материала оборудования для производства NaOH.

Палладий окисляется действием O_2, F_2 и Cl_2 при температуре красного каления и медленно растворяется в кислотах-окислителях. Платина обычно проявляет большую химическую стойкость по сравнению с палладием. Например, она лишь незначительно поддается действию минеральных кислот за исключением царской водки. Однако оба металла растворяются в расплавах оксидов и пероксидов щелочных металлов. Следует также избегать нагревания соединений, содержащих B, Si, Pb, P, As, Sb или Bi, в платиновых тиглях в восстановительных условиях (например, в синем пламени лабораторной газовой горелки), поскольку

эти элементы образуют с Pt низкоплавкие эвтектики, что приводит к разрушению тигля. Все три элемента поглощают молекулярный водород, причем степень поглощения зависит от их физического состояния, однако палладий поглощает его значительно сильнее, чем любой другой металл (см. разд. 27.3.1).

Типичные соединения этих элементов приведены в табл. 27.2. Можно отметить, что продолжается уменьшение (по сравнению с предыдущей группой) диапазона степеней окисления, а различия между двумя более тяжелыми элементами становятся более заметными. Максимальная степень окисления равна +6, однако соединения металла в такой степени окисления встречаются только у самого тяжелого элемента, платины, в PtF_6. Максимальная степень окисления в соединениях никеля и палладия составляет только +4. В то же время палладий и платина не существуют в степенях окисления меньше нуля. Перечисленные факты проявляются при движении вниз по группе в изменении степеней окисления, в которых соединения этих металлов наиболее устойчивы. Несомненно, степень окисления +2 наиболее типична для никеля, что и проявляется в химии водных растворов. Для палладия степень окисления +2 также наиболее характерна; $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ подобно $[Pt(H_2O)_4]^{2+}$ существует в водных растворах в

Таблица 27.2. Степени окисления и стереохимия соединений никеля, палладия и платины

Степень окисления	КЧ	Стереохимия	Ni	Pd/Pt
−1	4	?	$[Ni_2(CO)_6]^{2-}$	
0 (d^{10})	3	Плоская	$[Ni\{P(OC_6H_4\text{-}2\text{-}Me)_3\}_3]$	$[M(PPh_3)_3]$
	4	Тетраэдр	$[Ni(CO)_4]$	$[M(PF_3)_4]$
1 (d^9)	4	Тетраэдр	$[NiBr(PPh_3)_3]$	
	3	Треугольник	$[Ni(NPh_2)_3]^-$	
2 (d^8)	4	Тетраэдр	$[NiCl_4]^{2-}$	
		Квадрат	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$[MCl_4]^{2-}$
	5	Тригональная бипирамида	$[Ni(PPhMe_2)_3(CN)_2]$	$[M(qas)I]^+$ [а]
		Квадратная пирамида	$[Ni(CN)_5]^{3-}$	$[Pd(tpas)Cl]^+$ [б]
	6	Октаэдр	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$[Pd(diars)_2I_2]$
		Тригональная призма	NiAs	
	7	Пентагональная бипирамида	$[Ni(dapbH)_2(H_2O)_2]^{2+}$ [в]	
3 (d^7)	4	Квадрат	−	$[Pt(C_6Cl_5)_4]^-$
	5	Тригональная бипирамида	$[NiBr_3(PEt_3)_2]$	
	6	Октаэдр	$[NiF_6]^{3-}$	$[PdF_6]^{3-}$
4 (d^6)	6	Октаэдр	$[NiF_6]^{2-}$	$[MCl_6]^{2-}$
	8	«Рояльная табуретка»	−	$[Pt(\eta^5\text{-}C_5H_5)Me_3]$
5 (d^5)	6	Октаэдр	−	$[PtF_6]^-$
6 (d^4)	6	Октаэдр	−	PtF_6

[а] qas — трис(2-дифениларсинофенил)арсин $As(C_6H_4\text{-}2\text{-}AsPh_2)_3$.
[б] tpas — 1,2-фениленбис{(2-диметиларсинофенил)метиларсин}.
[в] dapbH — 2,6-диацетилпиридинбис(гидразон бензойной кислоты).

а) б) в)

отсутствие потенциальных лигандов. Однако для платины типичны степени окисления и +2, и +4; множество примеров можно найти и в классической, и в современной координационной химии платины.

Из данных табл. 27.2 также очевидно нежелание этих элементов образовывать соединения с высокими координационными числами (более 6). В степени окисления +2 Ni демонстрирует широкий ряд координационных чисел и геометрий, которые часто сосуществуют в равновесии друг с другом. В то же время у палладия и платины преобладает плоско-квадратная координация. Кинетическая инертность комплексов Pt^{II} обусловила их широкое использование при изучении геометрической изомерии и механизмов реакций. Как будет показано ниже, эти различия между самым легким и более тяжелыми элементами группы по большей части можно объяснить на основе величин ЭСКП.

В степени окисления +2 Pd и Pt проявляют свойства металлов класса *b*: они склонны образовывать комплексы с CN^-, N-донорными лигандами и лигандами с более тяжелыми донорными атомами, а не с кислородом или фтором. Напротив, платина(IV) по свойствам ближе к металлам класса *a* и часто восстанавливается до Pt^{II} под действием P- или As-донорных лигандов. Химия металлоорганических соединений этих элементов чрезвычайно разнообразна, причем наиболее известны их соединения с ненасыщенными углеводородами.

27.3. Соединения никеля, палладия и платины

Образование бинарных боридов (т. 1, с. 145), карбидов (т. 1, с. 280) и нитридов (т. 1, с. 392) уже обсуждалось. Упоминалась также способность металлов поглощать молекулярный водород. В то время как существование гидридов никеля и платины сомнительно, образование гидридных фаз палладия сомнений не вызывает.

27.3.1. Система Pd/H_2

Поглощение молекулярного водорода металлическим палладием было предметом теоретических и практических исследований начиная с 1866 г., когда Т. Грэм сообщил, что при охлаждении нагретого до температуры красного каления Pd металл может поглощать (или «окклюдировать», как назвал это явление автор) H_2 в объеме, который превышает его собственный в 935 раз[1]. При нагревании поглощенный газ выделяется, тем самым обеспечивается удобный метод для взвешивания H_2; именно этот факт использовал Э. Морли в своей классической работе по определению состава воды (1895 г.).

По мере поглощения водорода уменьшается металлическая проводимость, в конце концов материал становится полупроводником, состав которого приблизительно описывается формулой $PdH_{0,5}$. Палладий уникален тем, что не теряет своей ковкости до тех пор, пока не поглощено большое количество H_2. Сначала водород хемосорбируется на поверхности металла, но при повышении давления он входит в решетку металла, в результате образуются так называемые гидридные α- и β-фазы (рис. 27.2). Структура решетки в целом не меняется. Однако, в то время как α-фаза вызывает только легкое расширение, образование β-фазы приводит к увеличению объема почти на 10%. Природа взаимодействия металл — водород пока остается неясной[2], однако водород обладает высокой подвижностью в решетке и быстро диффундирует сквозь металл. Этот процесс крайне избирателен по отношению к H_2 и D_2, причем палладий практически непроницаем для всех других газов, даже для He. Это свойство используется при выделении водорода из смеси газов. В промышленности применяются установки, производящие 9 млн куб. футов в сутки (255 млн л в сутки). При этом очень важно избегать образования β-фазы гидрида, поскольку сопровождающие его образование большие искажения и повышение твердости могут привести к разрушению диффузионной мембраны. Этого

[1] Это примерно соответствует составу Pd_4H_3, причем концентрация водорода приближается к его концентрации в жидком водороде!

[2] В марте 1989 г. С. Понс и М. Фляйшман сообщили о получении избыточного тепла при электролизе тяжелой воды с использованием палладиевого катода и платинового анода. В качестве причины они теоретически обосновали ядерную реакцию («холодный ядерный синтез»). Несмотря на распространенный скептицизм, во многих лабораториях были быстро инициированы исследования, фокусировавшиеся на а) измерении избыточного теплового эффекта и б) идентификации полученных ядерных частиц. Сообщалось об испускаемых ^4He, ^3H и ^1n. Выяснилось, что получение избытка тепла связано с очень тесным сближением атомов дейтерия в палладии (в β-фазе). Однако воспроизводимость результатов низка. Наиболее вероятно, что здесь действует не один эффект. В настоящее время общее мнение высказывается против объяснения данного явления «холодным термоядом».

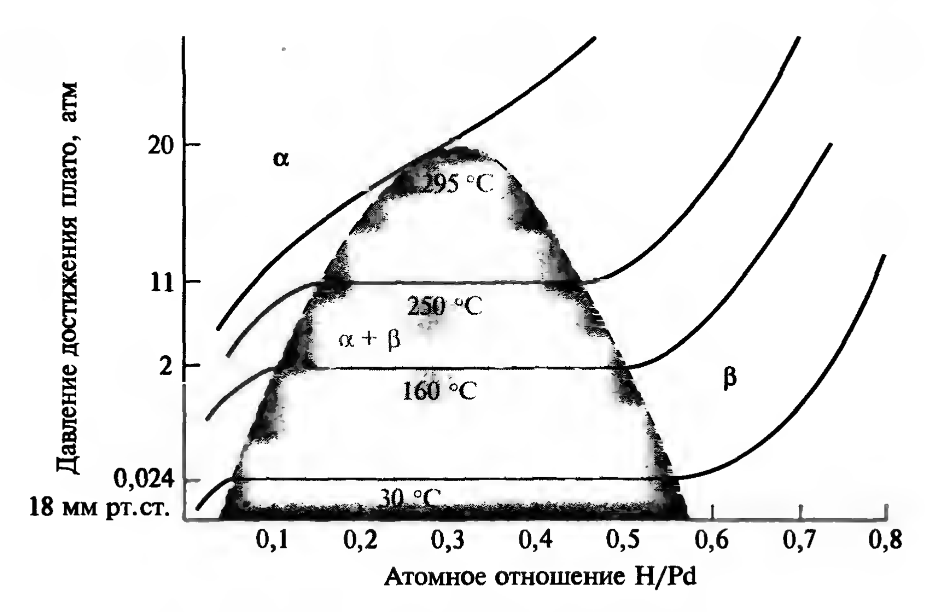


Рис. 27.2. Изотермы давление — концентрация для системы Pd–H_2: двухфазная область (в которой сосуществуют α- и β-фазы) выделена фоном. [A.G. Knapton, *Plat. Met. Revs.*, **21**, 44 (1977); см. также F.A. Lewis, *Plat. Met. Revs.*, **38**, 112–118 (1994)]

можно избежать, поддерживая температуру выше 300 °C (рис. 27.2) или используя сплав Pd с ~20% Ag. Последний вариант имеет дополнительное преимущество, поскольку при этом повышается проницаемость Pd по отношению к водороду (т. 1, с. 45).

27.3.2. Оксиды и халькогениды

Каждый из элементов этой группы образует только один хорошо изученный оксид, а именно: NiO, PdO и PtO_2, хотя были сообщения о существовании множества других оксидов. Получить NiO при нагревании металла в кислороде трудно; неполным превращением, по-видимому, объясняются утверждения о существовании других оксидов никеля, в то время как вариация цвета от серого до черного может быть связана с небольшими отклонениями от стехиометрии. Удобнее всего его получать в виде зеленого порошка со структурой каменной соли (т. 1, с. 230) нагреванием гидроксида, карбоната или нитрата. $Ni(OH)_2$ — осадок зеленого цвета, получаемый при добавлении щелочи к водным растворам солей Ni^{II}. Подобно NiO, он обладает основными свойствами и легко растворяется в кислотах.

Черный PdO можно получить нагреванием металла в кислороде, однако он диссоциирует при температуре выше ~900 °C. Он нерастворим в кислотах. При добавлении щелочи к водным растворам $Pd(NO_3)_2$ образуется желеобразный темно-желтый осадок гидроксида, растворимый в кислотах; однако его нельзя полностью дегидратировать без потери кислорода. Другие оксиды палладия не описаны, хотя при добавлении щелочи к водным растворам Pd^{IV} образуется темно-красный осадок, обладающий свойствами сильного окислителя. Он медленно теряет кислород и при температуре 200 °C превращается в PdO.

При добавлении щелочи к водным растворам $[Pt(H_2O)_4](ClO_4)_2$ в атмосфере аргона при pH 4 образуется белый амфотерный гидроксид Pt^{II}, который снова растворяется при pH 10 [5]. Осадок медленно чернеет при комнатной температуре (этот процесс ускоряется в процессе сушки при температуре 100 °C). Была предложена формула $PtO_x \cdot H_2O$, однако он слишком неустойчив, чтобы его можно было хорошо изучить. Вместо него был обнаружен устойчивый оксид платины в более высокой степени окисления. Добавление щелочи к водным растворам $PtCl_4$ приводит к образованию желтого амфотерного осадка гидратированного диоксида, который растворяется при кипячении в избытке сильной щелочи с образованием растворов $[Pt(OH)_6]^{2-}$; он также растворяется в кислотах. При дегидратации с помощью нагревания образуется практически черный PtO_2, который, однако, распадается на простые вещества при температуре 650 °C и не поддается полной дегидратации без частичной потери кислорода.

Сульфиды никеля очень похожи на сульфиды кобальта. Это NiS_2 (структура пирита, с. 36), Ni_3S_4 (структура шпинели, т. 1, с. 236) и черный $Ni_{1-x}S$ с недостатком Ni (структура NiAs, т. 1, с. 519), кото-

рый получают осаждением из водных растворов Ni^{II} при пропускании H_2S. Существуют многочисленные металлические фазы с промежуточными составами между NiS и Ni_3S_2.

Как палладий, так и платина образуют моно- и дисульфиды. Коричневый PdS и черный PtS_2 получают при пропускании H_2S через водные растворы Pd^{II} и Pt^{IV} соответственно. Серый PdS_2 и зеленый PtS лучше всего получать соответственно нагреванием PdS с избытком S и нагреванием смеси $PtCl_2$, Na_2CO_3 и S. Кристаллохимия, электрические (и магнитные) свойства этих фаз и многих селенидов и теллуридов Ni, Pd и Pt достаточно сложны.

27.3.3. Галогениды

Известные галогениды элементов этой группы перечислены в табл. 27.3. Характерное отличие этих соединений от галогенидов Co, Rh и Ir (см. табл. 26.3) состоит в том, что как для тяжелых, так и для легкого элемента шире представлена степень окисления +2, а не +3. Единственные гекса- и пентагалогениды — это темно-красный PtF_6 и $(PtF_5)_4$. Оба получают контролируемым нагреванием Pt и F_2. Первый представляет собой летучее твердое вещество и является наименее устойчивым (после RhF_6) гексафторидом платинового металла. Он относится к самым сильным окислителям, окисляя как O_2 (до $O_2^+[PtF_6]^-$), так и Xe (до $XePtF_6$) (с. 892). Пентафторид также очень активен и обладает той же тетрамерной структурой, что и пентафториды Ru, Os, Rh и Ir (см. рис. 25.3). Он легко диспропорционирует на гекса- и тетрафторид.

Только платина образует все четыре тетрагалогенида, их цвет меняется от светло-коричневого у PtF_4 до очень темного коричневого у PtI_4. PtF_4 получают реакцией BrF_3 с $PtCl_2$ при 200 °C; это соединение бурно гидролизуется водой. Другие тетрагалогениды получают непосредственно из простых веществ, причем хлорид можно перекристаллизовать из воды, а бромид и иодид лучше растворяются в спирте и эфире. Единственный тетрагалогенид других металлов этой группы — красный PdF_4, похожий по свойствам на PtF_4.

Самый устойчивый продукт реакции фтора с металлическим палладием — $Pd^{II}[Pd^{IV}F_6]$; обычные тригалогениды Pd неизвестны. Аналогично, диамагнитные «трихлорид» и «трибромид» Pt содержат Pt^{II} и Pt^{IV}. Вероятно, то же самое относится и к трииодиду. Из тригалогенидов никеля известны только неочищенные образцы NiF_3.

Таблица 27.3. Галогениды никеля, палладия и платины

Степень окисления	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
+6	PtF_6 [а] темно-красный, т. пл. 61,3 °C			
+5	$[PtF_5]_4$ интенсивно-красный, т. пл. 80 °C			
+4	PdF_4 кирпично-красный			
	PtF_4 желто-коричневый, т. пл. 600 °C	$PtCl_4$ красно-коричневый, разлаг. 370 °C	$PtBr_4$ коричнево-черный, разлаг. 180 °C	PtI_4 коричнево-черный, разлаг. 130 °C
"+3"	$Pd[PdF_6]$	—	—	—
	—	$PtCl_3$ зелено-черный, разлаг. 400 °C	$PtBr_3$ зелено-черный, разлаг. 200 °C	PtI_3 черный, разлаг. 310 °C
+2	NiF_2 желтый, т. пл. 1450 °C	$NiCl_2$ желтый, т. пл. 1001 °C	$NiBr_2$ желтый, т. пл. 965 °C	NiI_2 черный, т. пл. 780 °C
	PdF_2 бледно-фиолетовый	α-$PdCl_2$ [б] темно-красный, разлаг. 600 °C	$PdBr_2$ красно-черный	PdI_2 черный
	—	α-$PtCl_2$ [б] оливково-зеленый, разлаг. 581 °C	$PtBr_2$ коричневый, разлаг. 250 °C	PtI_2 черный, разлаг. 360 °C

[а] PtF_6 кипит при 69,1 °C; [б] β-$PdCl_2$ и β-$PtCl_2$ (красновато-черный) содержат кластеры M_6Cl_{12} (рис. 27.3,*б*).

Известны все дигалогениды, за исключением PtF_2. Возможно, фтор — слишком сильный окислитель, чтобы сочетаться с металлом в более низкой из двух основных степеней окисления. За исключением NiF_2, дигалогениды никеля (их цвета от желтого до темно-коричневого) можно получить непосредственно реакцией простых веществ. Они растворимы в воде, при кристаллизации образуются гексагидраты, содержащие ион $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Еще удобнее эти растворы получить растворением $Ni(OH)_2$ в соответствующей галогеноводородной кислоте. NiF_2 проще всего получать реакцией F_2 с $NiCl_2$ при 350 °С. Он малорастворим в воде, из которой кристаллизуется его тригидрат.

Фиолетовый легко гидролизуемый PdF_2 образуется при кипячении с обратным холодильником $Pd^{II}[Pd^{IV}F_6]$ с SeF_4. Это одно из очень немногих парамагнитных соединений Pd^{II}. Парамагнетизм обусловлен конфигурацией $t_{2g}^6e_g^2$ у Pd^{II}, которая возникает вследствие его октаэдрической конфигурации в структуре типа рутила (с. 299). Дихлориды Pd и Pt получают прямой реакцией простых веществ. Они существуют в двух изомерных формах: образование конкретной формы зависит от условий эксперимента. Более обычная α-форма $PdCl_2$ представляет собой красное вещество с цепочечной структурой (рис. 27.3,*а*), в которой каждый атом Pd имеет плоско-квадратную геометрию. Он гигроскопичен, а его водный раствор служит удобным исходным веществом для изучения координационной химии Pd^{II}. Структура β-формы $PdCl_2$ основана на фрагментах Pd_6Cl_{12}, в которых тем не менее сохраняется предпочтительная плоско-квадратная координация Pd^{II} (рис. 27.3,*б*). Дихлориды платины изучены хуже. Высокотемпературная форма α-$PtCl_2$ нерастворима в воде, однако растворяется в соляной кислоте с образованием ионов $[PtCl_4]^{2-}$. Сообщалось, что она может быть оливково-зеленого и черного цвета, причем последняя состоит из единиц $PtCl_4$ с общими ребрами и вершинами [6] (в отличие от α-$PdCl_2$). Темно-красный β-$PtCl_2$ изоморфен β-$PdCl_2$, причем фрагменты Pt_6Cl_{12} сохраняются при растворении в бензоле. Красный $PdBr_2$ и черный PdI_2, получаемые соответственно реакцией Br_2 с Pd и добавлением I^- к водному раствору $PdCl_2$, нерастворимы в воде, но образуют ионы $[PdX_4]^{2-}$ при добавлении HX (X = Br, I). $PtBr_2$ и α-PtI_2 получают термическим разложением тетрагалогенидов, причем в случае иодида получается также Pt_3I_8 — иодид со смешанной степенью окисления металла (II, IV), состоящий из октаэдров PtI_6 и плоских квадратов PtI_4 [7]. β-PtI_2 получают гидротермальным синтезом из PtI_4, KI и I_2 при 420 °С. Он состоит из плоских фрагментов PtI_4 и Pt_2I_6 [7].

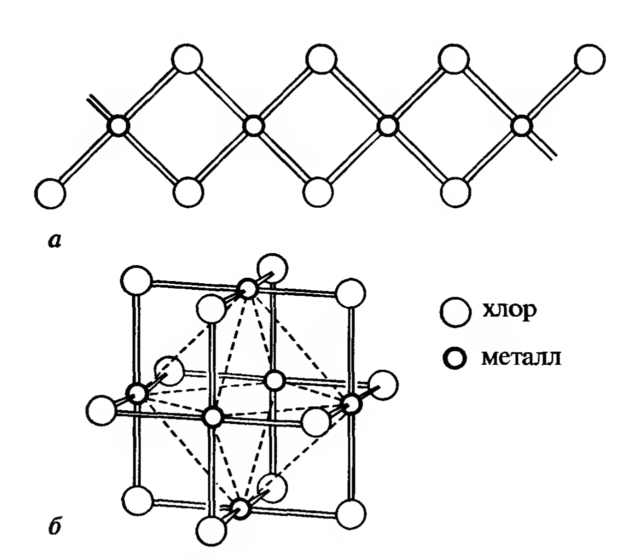


Рис. 27.3. *а* — Цепочечная структура α-$PdCl_2$; *б* — Структурная единица M_6Cl_{12} в β-$PdCl_2$ и β-$PtCl_2$. (Отметим ее большое сходство с единицей $[M_6X_{12}]^{n+}$ у низших галогенидов Nb и Ta (рис. 22.6) и с элементарной ячейкой трехмерной структуры NbO.)

Оксогалогениды элементов этой группы, очевидно, ограничиваются сильным окислителем $PtOF_3$. Соединение, которое, как сообщалось, имеет формулу $PtOF_4$, на самом деле представляет собой $O_2^+[PtF_6]$.

27.3.4. Комплексные соединения [8]

Помимо упомянутых выше немногочисленных фторо- и оксофторосоединений Pt^{VI} и Pt^{V}, другие соединения со степенями окисления металлов выше +4 неизвестны.

Степень окисления IV (d^6)

Все изученные комплексы металлов 10-й группы в этой степени окисления октаэдрические и диамагнитные с низкоспиновой конфигурацией t_{2g}^6.

Фторирование смеси $NiCl_2$ + KCl приводит к образованию красного K_2NiF_6 — сильного окислителя, выделяющего O_2 из воды. Темно-красные комплексы типа $[Ni^{IV}(L)](ClO_4)_2$ (H_2L — шестидентатный оксим) были получены действием концентрированной HNO_3 на $[Ni^{II}(H_2L)](ClO_4)_2$. Они могут храниться бесконечно долго в вакууме, но восстанавливаются во влажном воздухе.

Комплексы палладия(IV) достаточно редки и намного менее устойчивы, чем комплексы Pt^{IV}. Наиболее известны гексагалогено-комплексы

$[PdX_6]^{2-}$ (X = F, Cl, Br), особенно гексагалогенид $[PdCl_6]^{2-}$, образующийся при растворении металла в царской водке. Во всех этих комплексах Pd^{IV} легко восстанавливается до Pd^{II}. В воде $[PdF_6]^{2-}$ немедленно гидролизуется до $PdO_2 \cdot xH_2O$, в то время как хлоро- и бромокомплексы образуют $[PdX_4]^{2-}$ и X_2. Развивается также химия металлоорганических соединений Pd^{IV} (с. 490).

Напротив, комплексы Pt^{IV} по количеству соперничают с комплексами Pt^{II}; они термодинамически устойчивы и кинетически инертны. Особенно многочисленны комплексы с галогенидами, псевдогалогенидами и N-донорными лигандами. Из огромного числа всех возможных соединений от $[PtX_6]^{2-}$, $[PtX_4L_2]$ до $[PtL_6]^{4+}$ (X = F, Cl, Br, I, CN, SCN, SeCN; L = NH_3, амины) многие были получены и описаны, хотя, как ни странно, в их число не вошел ион $[Pt(CN)_6]^{2-}$. K_2PtCl_6 — самое распространенное соединение платины в промышленном производстве, а коричневато-красная «хлороплатиновая кислота» $H_2[PtCl_6](aq)$ — обычное исходное соединение в химии Pt^{IV}. Ее получают растворением металлической губчатой платины в царской водке с последующим одно- или многократным выпариванием с соляной кислотой. Переход к соединениям Pt^{II} также осуществляется осаждением умеренно растворимого K_2PtCl_6 с последующим восстановлением его гидразином до K_2PtCl_4. Хлороаммины широко использовались Вернером и другими исследователями раннего периода химии координационных соединений в их работах по изучению природы координационной связи в целом и октаэдрической геометрии Pt^{IV} в частности.

O-Донорные лиганды, такие как OH^- и acac, также координируются с Pt^{IV}, но S-, Se- и в еще большей степени P- и As-донорные лиганды стремятся восстановить ее до Pt^{II}.

Степень окисления III (d^7)

Может показаться удивительным, но одноядерных соединений M^{III} значительно больше у никеля, чем у палладия или платины. K_3NiF_6 был получен фторированием смеси KCl + $NiCl_2$ при высокой температуре и давлении. Это фиолетовое кристаллическое вещество, которое восстанавливается водой с выделением кислорода. Наблюдаемое удлинение октаэдра $[NiF_6]^{3-}$ объясняют эффектом Яна–Теллера (с. 354), обычным для конфигурации $t_{2g}^6 e_g^1$, хотя магнитный момент, равный 2,5 μ_B при комнатной температуре, кажется довольно высоким для этой конфигурации. Среди других примеров можно назвать $[Ni(bipy)_3]^{3+}$, черный тригонально-бипирамидальный $[NiBr_3(PEt_3)_2]$ и ряд соединений с N-донорными макроциклическими лигандами. Среди немногочисленных мономерных соединений Pd и Pt в степени окисления III следует упомянуть синий $(NBu_4)[Pt(C_6Cl_5)_4]$ (получаемый окислением соли Pt^{II}) и красный $[Pd(1,4,7\text{-тритиациклононан})_2](ClO_4)_4 \cdot H_3O \cdot 3H_2O$ (получаемый [9] вольтамперометрическим окислением в 70% водном растворе $HClO_4$).

Однако наиболее многочисленные примеры для этой степени окисления дают биядерные соединения Pt [10] типа $[Pt_2(L\text{-}L)_4L_2]^{n-}$ с одинарными связями Pt–Pt и такой же структурой с четырьмя мостиками, как у соединений Mo^{II} и Cr^{II} (с. 364). Первым из них был $K_2[Pt_2(H_2O)_2(SO_4)_4]$, полученный при взаимодействии $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$ и серной кислоты. Однако более многочисленны соединения с фосфатными или P-донорными пирофосфитными $(P_2O_5H_2)^{2-}$ мостиками. Расстояние Pt–Pt варьируется от 0,2782(1) нм в комплексе с пирофосфитными мостиками до 0,2451(1) нм в $Cs_3[Pt_2 \cdot (\mu\text{-}O_2CMe)_2(\mu\text{-}O_2CCH_2)_2]$. Этот желтый комплекс получают с помощью сложного процесса [11] из K_2PtCl_4 и MeCOOAg. Помимо пары O,O-донорных ацетатных мостиков он содержит пару уникальных C,O-донорных ($-O-C(O)CH_2-$) мостиков. Устойчивые димеры с четырьмя ацетатными мостиками не обнаружены.

Оказалось, что ряд соединений, которые, как полагали, содержат металлы в степени окисления III, на самом деле содержат металлы в разных степенях окисления. Одно из таких соединений — красная соль Г. Вольфрама $Pt(EtNH_2)_4Cl_3 \cdot 2H_2O$, структура которой (рис. 27.4,*а*) состоит из чередующихся октаэдров Pt^{IV} и плоских квадратов Pt^{II}, связанных мостиками Cl, т.е. $[Pt^{II}(EtNH_2)_4]^{2+} \cdot$ [*транс*-$(\mu\text{-}Cl)_2Pt^{IV}(EtNH_2)_4]^{2+}Cl_4^- \cdot 4H_2O$. Другими примерами могут служить одномерные проводники платины [14а], из которых наиболее известны цианокомплексы. Так, $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ — очень устойчивое бесцветное твердое вещество, однако при соответствующем частичном окислении можно получить «катион-дефицитный» $K_{1,75}[Pt(CN)_4] \cdot 1,5H_2O$ бронзового цвета, а также другие продукты частичного окисления, например $K_2Pt(CN)_4Cl_{0,3} \cdot 3H_2O$. В них квадратные ионы $[Pt(CN)_4]^{n-}$ выстраиваются стопкой (рис. 27.4,*б*) с образованием линейной цепочки атомов Pt с расстояниями Pt–Pt, равными 0,280–0,300 нм (ср. с 0,348 нм в исходном $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ и 0,278 нм в самом металле), что делает возможным сильное перекрывание d_{z^2}-орбиталей. Этим объясняется металлическая проводимость таких материалов в направлении вдоль оси кристалла. Действительно, такие «одномерные» электрические про-

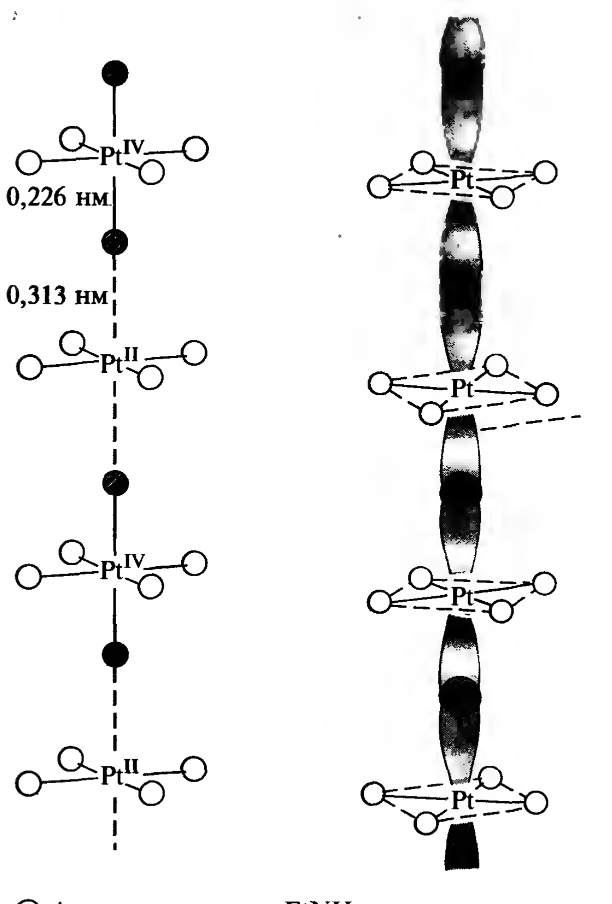


Рис. 27.4. Линейные цепочечные полимеры Pt. *а* — Координация платины в красной соли Вольфрама $Pt(EtNH_2)_4Cl_3 \cdot 2H_2O$. Показаны чередующиеся атомы Pt^{II} и Pt^{IV}, связанные мостиками Cl. Остальные четыре иона Cl^- и $4H_2O$ расположены внутри решетки. *б* — Колонка, составленная из плоско-квадратных единиц в $[Pt(CN)_4]^{n-}$. Показано возможное перекрывание d_{z^2}-орбиталей. Отметим последовательное вращение на угол 45°, т.е. шахматное расположение этих единиц

водники вызывают в настоящее время значительный интерес.

Оксалатные комплексы (примером может служить $K_{1,6}Pt(C_2O_4)_2 \cdot 1,2H_2O$), впервые полученные еще в 1888 г. немецким химиком Г. Зёдербаумом, также являются одномерными проводниками с аналогичными структурами.

Степень окисления II (d^8)

Несомненно, эта степень окисления у элементов 10-й группы представлена наиболее широко. Стереохимия Ni^{II} вызывала постоянный интерес (см. дополнение 27.1); изучение кинетики и механизмов реакций на комплексах Pd^{II} и Pt^{II} также имело огромное значение. Удобнее сначала обсудить комплексы Ni^{II}, а затем комплексы Pd^{II} и Pt^{II} (с. 485).

Комплексы Ni^{II}. Отсутствие другой степени окисления, в которой соединения никеля были бы столь же устойчивы, подразумевает, что соединения Ni^{II} не склонны к участию в обычных реакциях окисления–восстановления. Никель(II) образует соли практически со всеми анионами и демонстрирует разнообразную химию водных растворов; в отсутствие сильных комплексообразующих лигандов в них всегда присутствует зеленый[1] катион $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

Координационное число Ni^{II} редко превышает 6, а его основные типы координационной геометрии — октаэдр и квадрат (КЧ 4); примеров тригональной бипирамиды (КЧ 5), квадратной пирамиды (КЧ 5) и тетраэдра (КЧ 4) немного. Октаэдрические комплексы Ni^{II} часто получают из водных растворов замещением координационной воды. В первую очередь это относится к комплексам с нейтральными N-донорными лигандами, такими как NH_3, en, bipy и phen, а также с NCS^-, NO_2^- и O-донорным диметилсульфоксидом (dmso, Me_2SO).

Зеленый тример $[Ni(acac)_2]_3$ (рис. 27.5), получаемый дегидратацией мономерного октаэдрического *транс*-дигидрата $[Ni(acac)_2(H_2O)_2]$ (см. дополнение 27.1), обладает интересными магнитными свойствами. Примерно до 80 K он ведет себя как нормальный парамагнетик, однако ниже этой температуры магнитный момент в расчете на атом никеля увеличивается с ~3,2 μ_B (что и следовало ожидать для двух неспаренных электронов, т.е. $S = 1$) до 4,1 μ_B при 4,3 K. Это соответствует ферромагнитному упорядочению всех шести неспаренных электронов в тримере (т.е. $S' = 3$). Замещение $-CH_3$-групп в ацетилацетоне на более объемные

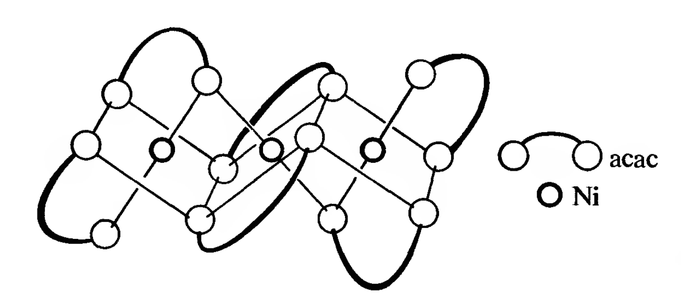


Рис. 27.5. Структура тримера $[Ni(acac)_2]_3$

[1] Именно изучение поглощения света растворами никеля(II) привело А. Бера в 1852 г. к формулировке закона, который сейчас носит его имя.

Дополнение 27.1. Развитие представлений о стереохимии никеля(II)

История развития представлений о стереохимических загадках Ni^{II} хорошо отражает взаимодействие теории и эксперимента. На основе метода валентных связей можно ожидать три типа комплексов ионов d^8:

1) *октаэдрические* с $sp^3d_{z^2}d_{x^2-y^2}$-гибридизацией, парамагнитные из-за двух неспаренных электронов;
2) *тетраэдрические* с sp^3-гибридизацией, парамагнитные из-за двух неспаренных электронов;
3) *плоско-квадратные* с $d_{x^2-y^2}sp_xp_y$-гибридизацией, подразумевающей распределение всех 8 электронов на четырех *d*-орбиталях, что приводит к диамагнетизму.

Поскольку рентгенографическое определение структуры в 1930–1940-х гг. требовало слишком много времени, оно не могло широко использоваться; и кроме того, из-за сравнительной редкости геометрии плоского квадрата любое парамагнитное соединение, которое по стехиометрии могло иметь КЧ 4, считали тетраэдрическим.

Однако после применения в 1950-х гг. теории кристаллического поля к соединениям переходных металлов стало понятно, что величины ЭСКП неблагоприятны для образования тетраэдрических d^8-комплексов, и прежние описания были пересмотрены. Типичный пример — $[Ni(acac)_2]$, который часто рассматривали как тетраэдрический комплекс никеля. Однако в 1956 г. было показано, что он является октаэдрическим тримером [12]. После этого самые увлекающиеся ученые были склонны считать, что тетраэдрические комплексы с конфигурацией d^8 не существуют. Это продолжалось до тех пор, пока сначала Л. Венанци [13], а затем Н. Гилл и Р. Найхолм [14] не продемонстрировали существование дискретных тетраэдрических частиц, которые в некоторых случаях было совсем нетрудно получить.

Были проведены более тщательные исследования спектроскопических и магнитных свойств ионов d^8. Благодаря этому удалось объяснить различные типы солей Лифшица (с. 484) и начать изучение систем с аномальными свойствами, дав впоследствии их интерпретацию.

группы $C(CH_3)_3$, вероятно, предотвращает образование тримера и приводит к плоско-квадратному красному мономеру (рис. 27.6,*а*).

Из комплексов Ni^{II} с КЧ 4 наиболее многочисленны плоско-квадратные. К ним относятся желтый $[Ni(CN)_4]^{2-}$, красный бис(N-метилсалицилальдиминато)никель(II) и хорошо известный бис(диметилглиоксимато)никель(II) (рис. 27.6,*б* и *в*), который получают в виде хлопьевидного красного осадка при гравиметрическом определении никеля. Последнее соединение в твердом виде состоит из плоских молекул, упакованных в стопки таким образом, что осуществляется взаимодействие Ni–Ni (расстояние Ni–Ni 0,325 нм). Поэтому атомы никеля следует считать октаэдрически координированными. Однако в некоординирующих растворителях, это соединение диссоциирует на плоско-квадратные мономеры. В то же время в бис(этилметилглиоксимато)никеле(II) значительно большие расстояния Ni–Ni (0,475 нм) указывают на то, что даже в твердом виде следует считать, что у Ni квадратная координация.

Встречаются также (хотя и реже, чем квадратные) тетраэдрические комплексы никеля(II). Простейшие из них — голубые ионы $[NiX_4]^{2-}$ (X = Cl, Br, I), осаждаемые [14] из этаноловых растворов крупными катионами типа $[NR_4]^+$, $[PR_4]^+$ и $[AsR_4]^+$. В числе других примеров можно упомянуть ряд комплексов типа $[NiL_2X_2]$ (L = PR_3, AsR_3, OPR_3, $OAsR_3$), среди которых была впервые подтверждена тетраэдрическая координация никеля(II) [13].

Относительную распространенность и легкость образования перечисленных выше разнообразных структур комплексов Ni^{II} можно, по крайней мере частично, объяснить. Из данных табл. 26.6 видно, что ЭСКП для конфигурации d^8, в отличие от конфигурации d^7 (как, например, у Co^{II}), благоприятствует октаэдрической геометрии вместо тетраэдрической.

Из рис. 27.7. видно, что плоско-квадратная геометрия дает возможность разместить все восемь

Рис. 27.6. Некоторые типичные плоские комплексы никеля(II). *а* — $[Ni(Me_6\text{-acac})_2]$, *б* — $[Ni(Me\text{-sal})_2]$ и *в* — $[Ni(dmgH)_2]$. (Отметим короткое расстояние О–О, обусловленное сильными водородными связями.)

16 - 2867

Дополнение 27.2. Электронные спектры и магнитные свойства комплексов никеля(II) [15]

Ион никеля(II) — это единственный распространенный ион с конфигурацией d^8, поэтому его спектроскопические и магнитные свойства широко изучались.

В кубическом поле следует ожидать три разрешенных по спину перехода вследствие расщепления основного терма ^3F свободного иона и существования терма ^3P. В октаэдрическом поле расщепление такое же, как и для октаэдрического иона с конфигурацией d^3, а для интерпретации спектров можно использовать ту же диаграмму энергетических уровней (с. 361), что и для октаэдрического Cr^{III}. Обычно спектры Ni^{II} действительно состоят из трех полос, которые относят к следующим переходам:

$$\nu_1 = {}^3T_{2g}(F) \longleftarrow {}^3A_{2g}(F) = \Delta;\ \nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \longleftarrow {}^3A_{2g}(F);\ \nu_3 = {}^3T_{1g}(P) \longleftarrow {}^3A_{2g}(F)$$

Значение ν_1 непосредственно дает величину Δ $(10Dq)$. Достаточно часто также наблюдается слабое запрещенное по спину (т.е. переход триплет $\longrightarrow$ синглет) поглощение. Например, в спектрах $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Ni(dmso)_6]^{2+}$ на полосе поглощения ν_2 появляется заметное плечо. Его относят к переходу в спиновый синглет ^1E_g, который происходит, если термы ^1E_g и $^3T_{1g}$ (F) близки.

Для ионов d^8 в тетраэдрическом поле расщепление основного терма свободного иона обратное по отношению к расщеплению в октаэдрическом поле, так что $^3T_{1g}(F)$ становится самым низким уровнем. В этом случае в спектре следует ожидать три относительно интенсивные полосы:

$$\nu_1 = {}^3T_2(F) \longleftarrow {}^3T_1(F);\ \nu_2 = {}^3A_2(F) \longleftarrow {}^3T_1(F);\ \nu_3 = {}^3T_1(P) \longleftarrow {}^3T_1(F)$$

В табл. А приведены данные для некоторых октаэдрических и тетраэдрических комплексов.

Таблица А. Электронные спектры некоторых комплексов никеля(II)

Комплекс	ν_1, см$^{-1}$	ν_2, см$^{-1}$	ν_3, см$^{-1}$	Δ_o, см$^{-1}$
Октаэдрические				
$[Ni(dmso)_6]^{2+}$	7730	12 970	24 040	7730
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	8500	13 800	25 300	8500
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	10 750	17 500	28 200	10 750
$[Ni(en)_3]^{2+}$	11 200	18 350	29 000	11 200
$[Ni(bipy)_3]^{2+}$	12 650	19 200	а)	12 650
Тетраэдрические				
$[NiI_4]^{2-}$		7040	14 030	3820
$[NiBr_4]^{2-}$		7000	13 230, 14 140	3790
$[NiCl_4]^{2-}$		7549	14 250, 15 240	4090
$[NiBr_2(OPPh_3)_2]$		7250	15 580	3950

а) Перекрыта интенсивным поглощением вследствие переноса заряда.

Основной терм T тетраэдрического иона должен приводить к появлению зависящего от температуры орбитального вклада в величину магнитного момента, в то время как основной терм A октаэдрического иона к этому не приводит, хотя «смешивание» возбужденного терма $^3T_{2g}(F)$ с основным термом $^3A_{2g}(F)$ предположительно увеличивает магнитный момент:

$$\mu_e = \mu_{спин}\,(1 - 4\lambda/\Delta),$$

где $\lambda = -315$ см$^{-1}$, а $\mu_{спин} = 2{,}83\,\mu_B$. (Данная ситуация в точности обратна примеру с Co^{II}; с. 458.) В результате магнитные моменты тетраэдрических соединений находятся в диапазоне значений 3,2–4,1 μ_B (зависят от температуры и уменьшаются до значения $\mu_{спин}$ вследствие делокализации электронов на лигандах и искажений идеальной тетраэдрической симметрии), в то время как магнитные моменты октаэдрических соединений лежат в диапазоне 2,9–3,3 μ_B.

Для спектров плоско-квадратных комплексов с конфигурацией d^8 характерно наличие очень интенсивной полосы в области спектра от желтой до синей (т.е. около 17 000–22 000 см$^{-1}$ или 600–450 нм), обусловливающей красноватую окраску, и еще одной полосы вблизи УФ-области спектра. Возможное π-связывание, сопровождаемое переносом заряда, делает непригодным простой подход в рамках теории кристаллического поля и усложняет однозначные интерпретации.

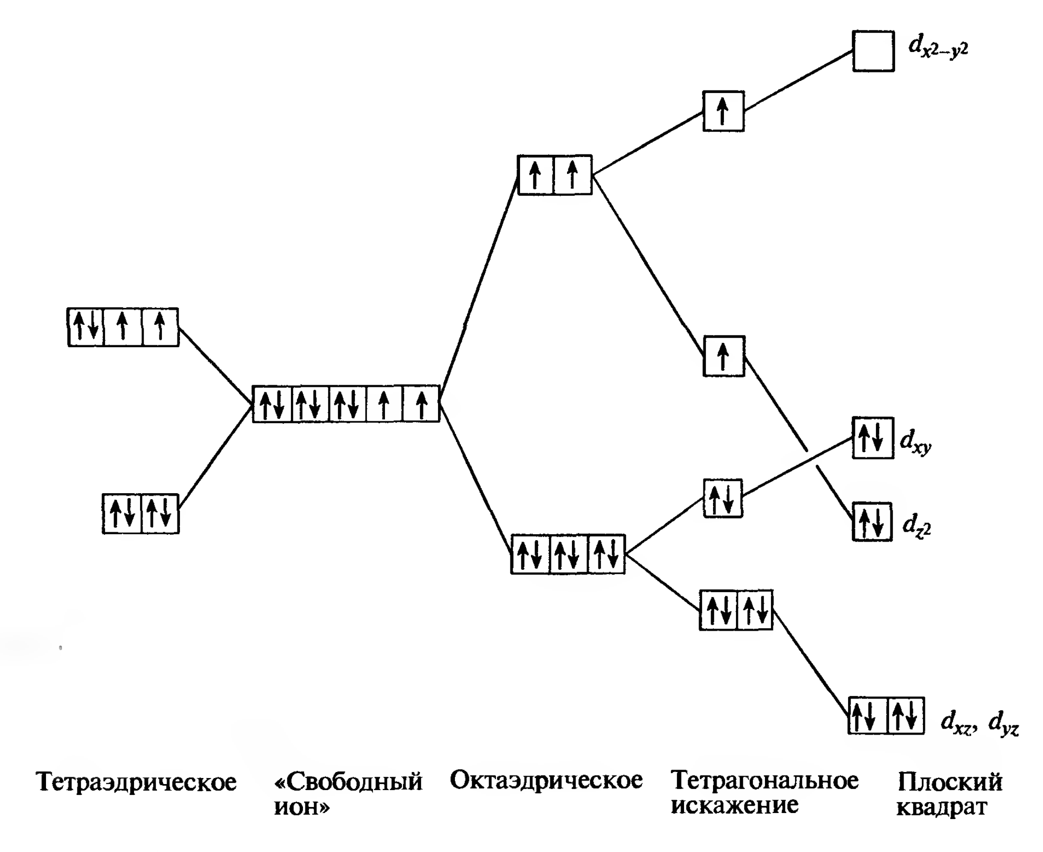


Рис. 27.7. Расщепление *d*-орбиталей в полях с разной симметрией и образующиеся электронные конфигурации d^8-иона Ni^{II}

d-электронов на четырех более низких по энергии орбиталях, что невозможно при октаэдрической или тетраэдрической геометрии. При этом верхняя орбиталь ($d_{x^2-y^2}$) остается незанятой. По этой причине, если поле лиганда достаточно низкое по симметрии (или достаточно сильное) для расщепления *d*-орбиталей, способного скомпенсировать энергию, необходимую для спаривания двух электронов, тогда геометрия плоского квадрата с КЧ 4 может быть энергетически предпочтительней не только по сравнению с тетраэдрической, но и с октаэдрической геометрией с КЧ 6. Так, с лигандом CN^-, который создает исключительно сильное поле, преимущественно образуется плоско-квадратный $[Ni(CN)_4]^{2-}$, а не тетраэдрический изомер или октаэдр $[Ni(CN)_6]^{4-}$. Аналогично, многие соединения типа $[NiL_2X_2]$ с низкосимметричным кристаллическим полем плоские. Однако то же самое объяснение выше использовалось для обоснования тетраэдрических комплексов: очевидно, факторы, определяющие геометрию конкретного комплекса, тонко сбалансированы. Этот баланс, который, очевидно, включает как стерические, так и электронные факторы, хорошо виден на примере ряда комплексов $[Ni(PR_3)_2X_2]$ (X = Cl, Br, I). Диамагнитные плоские формы предпочтительны для R = алкил, X = I, а парамагнитные тетраэдрические — для R = арил, X = Cl. Для смешанных алкиларилфосфинов может наблюдаться конформационная изомерия. Например, $[Ni(PEtPh_2)_2Br_2]$ был получен как в зеленой парамагнитной тетраэдрической форме, так и в виде коричневой диамагнитной формы с плоской конфигурацией.

Для этих разных типов координационной геометрии характерны разные спектроскопические и магнитные свойства (см. дополнение 27.2). Однако грубые традиционные оценки на основании цвета и магнитных свойств, а именно, что плоско-квадратные имеют окраску от красного до желтого и диамагнитные, а тетраэдрические имеют цвет от зеленого до синего и парамагнитные (вследствие конфигураций $t_{2g}^6e_g^2$ и $e^4t_2^4$ соответственно), нельзя считать строгими. Например, октаэдрический $[Ni(NO_2)_6]^{4-}$ и квадратный $[Ni(хинолин)_2I_2]$ соответственно парамагнитный и диамагнитный (как и ожидалось), но в то же время красно-коричневый и зеленый (что не соответствует ожиданиям). Более того, соединения $[Bu^t_2P(\mu\text{-}O,\mu\text{-}NR)Ni(\mu\text{-}O,\mu\text{-}NR)PBu^t_2]$ (R = Pr^i, циклогексил) существуют в виде двух изомеров: тетраэдрического и квадратного, причем, что необычно, оба парамагнитные [16]. Предположительно, разница в энергии орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} (рис. 27.7) достаточно мала, чтобы каждая была однократно занята.

Многие соединения, к которым относится упомянутый выше $[Ni(PEtPh_2)_2Br_2]$, существуют в растворе в виде смеси изомеров, давая промежуточные значения μ_e (0–3,2 μ_B). Такое поведение, которое раньше считали «аномальным», обусловлено одним из трех типов равновесий.

1. *Равновесие плоский — тетраэдрический.* Соединения типа упомянутого выше $[Ni(PEtPh_2)_2Br_2]$, а также ряд *втор*-алкилсалицилальдиминато-производных (т.е. группа Me на рис. 27.6,*б* замещена *втор*-алкильной группой) растворяются в некоординирующих растворителях (например, в хлороформе или толуоле) с образованием растворов, спектры и магнитные свойства которых зависят от температуры и указывают на присутствие равновесной смеси диамагнитных плоских и парамагнитных тетраэдрических молекул.

2. *Равновесие плоский — октаэдрический.* Растворение плоских комплексов Ni^{II} в координирующих растворителях, таких как вода или пиридин, часто приводит к образованию октаэдрических комплексов путем присоединения к комплексу двух молекул растворителя. Это может иногда привести к образованию растворов, в которых Ni^{II} имеет промежуточное значение μ_e, что указывает на присутствие сопоставимых количеств плоских и октаэдрических молекул, причем соотношение меняется в зависимости от температуры и концентрации. Однако чаще всего конверсия полная, и кристаллизуются октаэдрические сольваты. Подобным образом ведут себя хорошо известные комплексы $[Ni(L\text{-}L)_2X_2]$ (L-L — замещенный этилендиамин, X — разнообразные анионы), названные в честь их исследователя И. Лифшица. Некоторые соли Лифшица описываются формулой $[Ni(L\text{-}L)_2]X_2$, они желтые, диамагнитные, с плоской координацией; другие — синие, парамагнитные и октаэдрические, их формула $[Ni(L\text{-}L)_2X_2]$ или $[Ni(L\text{-}L)_2(\text{растворитель})_2]X_2$. Тип образующейся соли зависит от природы лигандов (L-L, X) и растворителя.

3. *Равновесие мономер — олигомер.* $[Ni(Mesal)_2]$, упомянутый выше в качестве типичного плоского комплекса, — хорошо изученное соединение. В пиридине оно превращается в октаэдрический аддукт биспиридина ($\mu_{300} = 3{,}1\ \mu_B$), в то же время в хлороформе или бензоле μ_e имеет промежуточное значение, которое растет с увеличением концентрации. Это объясняют равновесием между диамагнитным мономером и парамагнитным димером, в котором координационное число никеля по меньшей мере 5; аналогичным образом объясняется также парамагнетизм твердого вещества при температуре выше 180 °C. Тримеризация $Ni(acac)_2$ для достижения октаэдрической координации уже упоминалась; можно дополнительно отметить, что, согласно некоторым сообщениям, $Ni(acac)_2$ в разбавленных растворах в хлороформе существует в виде плоского мономера.

Помимо возможно 5-координированного Ni^{II} в описанных выше олигомерах, известен ряд хорошо изученных комплексов с КЧ 5. Они имеют форму или тригональной бипирамиды, или квадратной пирамиды, поскольку эти формы близки по энергии, и геометрия часто определяется лигандами. Так, более обычные тригонально-бипирамидальные комплексы, часто включают «треногие» лиганды (с. 249), в то время как четырехдентатный цепочечный лиганд tetars

$$Me_2As(CH_2)_3As(Ph){-}CH_2{-}As(Ph)(CH_2)_3AsMe_2$$

образует квадратно-пирамидальные комплексы типа $[Ni(tetars)X]^+$. Такие комплексы с КЧ 5 могут быть как высокоспиновые, так и низкоспиновые. Примером первых может служить $[Ni\{N(C_2H_4NMe_2)_3\}Br]^+$, однако у комплексов с P- или As-донорными лигандами обнаружены низкоспиновые конфигурации.

На примере системы Ni^{II}/CN^- хорошо видна легкость взаимных превращений двух геометрических типов. Хотя, как уже было сказано, нет доказательств существования гексациано-комплекса, пирамидальный пентациано-комплекс известен:

$$Ni \xrightarrow{CN^-} \underset{\text{зеленый осадок}}{[Ni(CN)_2aq]} \xrightarrow[\text{растворение}]{CN^-} \underset{\text{желтый}}{[Ni(CN)_4]^{2-}} \xrightarrow[\text{избыток}]{CN^-} \underset{\text{красный}}{[Ni(CN)_5]^{3-}}$$

Очень интересное кристаллическое соединение $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]\cdot 1{,}5H_2O$ содержит как квадратно-пирамидальные, так и тригонально-бипирамидальные анионы, хотя у обоих наблюдаются отклонения от идеальной симметрии C_{4v} или D_{3h} (рис. 27.8).

Еще одно интересное цианопроизводное никеля(II) [16a] — клатратное соединение $[Ni(NH_3)(CN)_2]\cdot xC_6H_6$ ($x \le 1$). Если добавить CN^- к сине-фиолетовому раствору, получаемому при смешивании водных растворов Ni^{II} и NH_3, а потом полученный продукт встряхнуть с бензолом, то можно получить бледно-фиолетовый осадок. Этот осадок растворим в концентрированном растворе NH_3. Бензол и

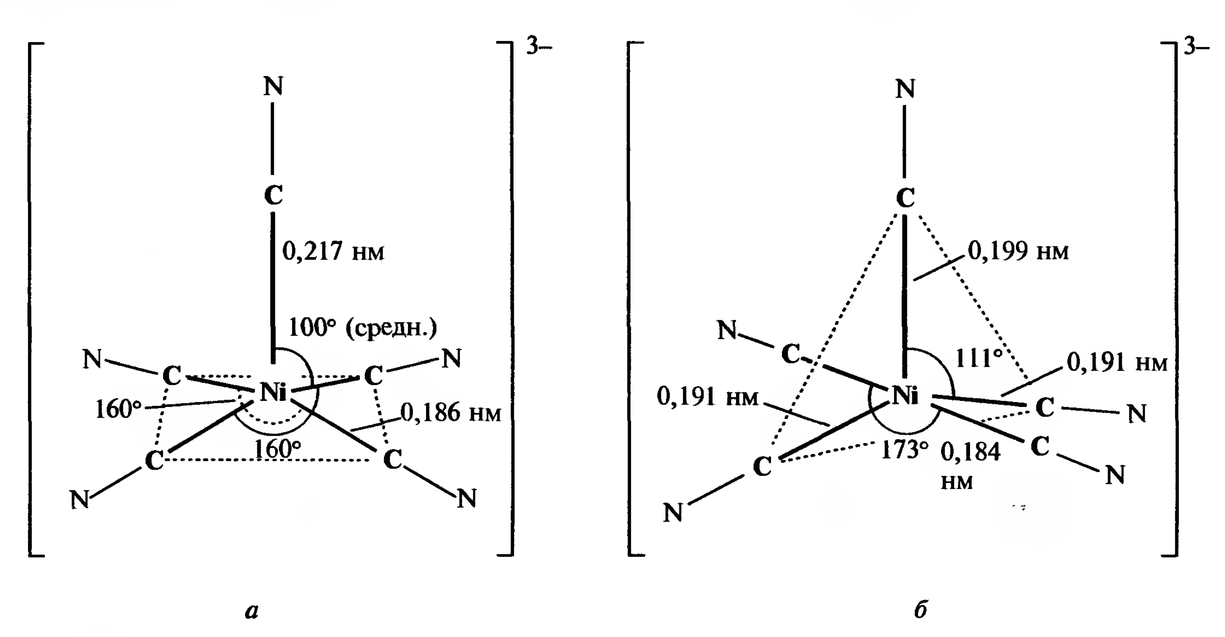


Рис. 27.8. Структура искаженных квадратно-пирамидальных (*а*) и тригональных бипирамидальных (*б*) ионов $[Ni(CN)_5]^{3-}$ в комплексе $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5] \cdot 1{,}5H_2O$

аммиак можно удалить нагреванием до температуры выше 150 °С, однако промывание или использование пониженного давления для этого не годятся. Фактически, молекула бензола поймана в ловушку и заключена в клетку, образованную решеткой, в которой ионы никеля связаны с четырьмя цианид-ионами, расположенными в вершинах квадрата, а половина Ni^{II} дополнительно координированы двумя молекулами аммиака (рис. 27.9). Наблюдаемый магнитный момент на атоме Ni составляет 2,2 μ_B, что полностью соответствует сказанному выше, поскольку это среднее значение момента обусловлено лишь октаэдрически координированными атомами Ni, а плоско-квадратный Ni диамагнитный.

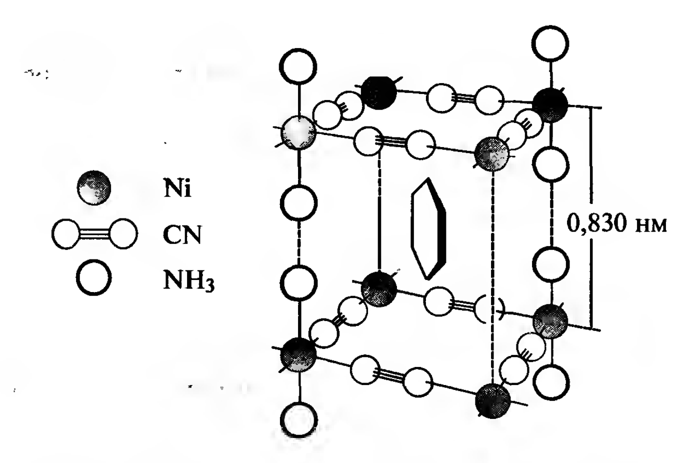


Рис. 27.9. Образование «клетки» в структуре $[Ni(CN)_2(NH_3)] \cdot xC_6H_6$. Показана захваченная молекула бензола

Комплексы Pd^{II} и Pt^{II}. Влияние комплексообразования на расщепление *d*-орбиталей намного больше для переходных элементов второго и третьего рядов, чем первого ряда; поэтому соответствующие эффекты, уже отмеченные для Ni^{II}, еще сильнее выражены у Pd^{II} и Pt^{II}. В результате их комплексы, за редким исключением, диамагнитные, и, как правило, плоские. С O-донорными лигандами известно немного комплексов; из них наиболее важные — ионы $[M(H_2O)_4]^{2+}$ и полимерные безводные ацетаты $[Pd(O_2CMe)_2]_3$ и $[Pt(O_2CMe)_2]_4$ (рис. 27.10) [17, 18]. Известны также приблизительно плоско-квадратные анионы $[M(NO_3)_4]^{2-}$, содержащие необычный монодентатный нитрато-лиганд [19]. Фторокомплексы уже не так распространены; эти катионы предпочитают другие галогениды, цианид, N-донорные лиганды и лиганды с более тяжелыми донорными атомами.

Можно легко получить комплексы $[MX_4]^{2-}$ (M = Pd, Pt; X = Cl, Br, I, SCN, CN; они кристаллизуются в виде солей $[NH_4]^+$ и щелочных металлов. При использовании катионов $[NR_4]^+$ можно выделить двухъядерные анионы $[M_2X_6]^{2-}$ (X = Br, I) с галогенидными мостиками, которые сохраняют плоско-квадратную координацию M. Водные растворы желтовато-коричневого $[PdCl_4]^{2-}$ и красного $[PtCl_4]^{2-}$ служат обычными исходными веществами для получения других комплексов Pd^{II} и Pt^{II} путем последовательного замещения хлоридных лигандов. В обоих комплексах $[M(SCN)_4]^{2-}$ лиганды связаны через π-акцепторные атомы S, хотя в присутствии более сильных π-акцепторных лиган-

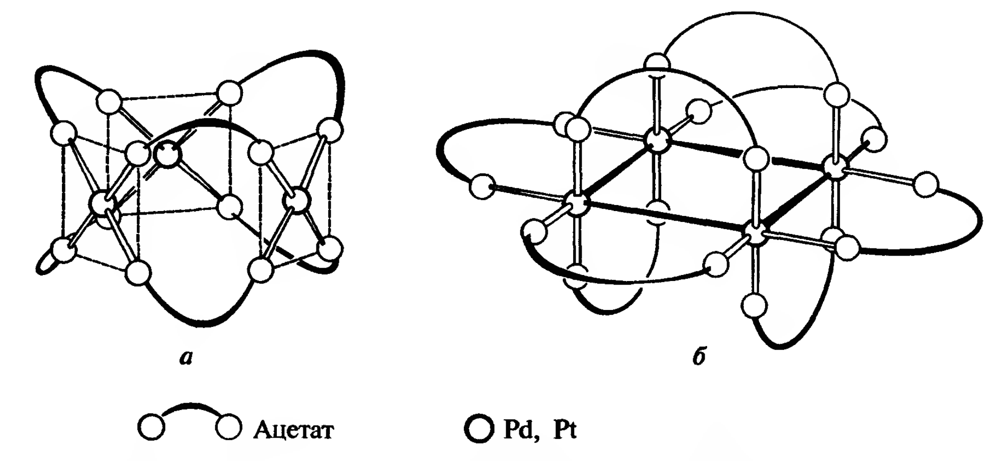


Рис. 27.10. Безводные ацетаты Pd^{II} и Pt^{II}: *а* — тример $[Pd(O_2CMe)_2]_3$; у Pd координация плоско-квадратная, связи металл–металл отсутствуют (среднее расстояние Pd–Pd 0,315 нм); *б* — тетрамер $[Pt(O_2CMe)_2]_4$ с октаэдрическим атомом Pt и связями металл–металл (среднее расстояние Pt–Pt = 0,2495 нм). Четыре мостиковых лиганда в плоскости Pt_4 гораздо более лабильны по сравнению с другими

дов, таких как PR_3 и AsR_3, они стремятся к связыванию через атомы N[1]. Неудивительно поэтому, что в соединениях типа *транс*-$[M(PR_3)_2(SCN)_2]$ было обнаружено несколько случаев связевой изомерии (с. 261).

Комплексы с аммиаком и аминами, особенно типа $[ML_4]^{2+}$ и $[ML_2X_2]$, многочисленны для Pd^{II} и еще более для Pt^{II}. Многие из них были среди первых полученных комплексов этих металлов, и с тех пор интерес к ним не угасал. Например, бесцветный $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ можно получить добавлением NH_3 к водному раствору $PtCl_2$. Это был первый открытый амминный комплекс платины (Г. Магнус, 1828 г.). Легко получить другие соли иона $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, из них наиболее известна зеленая соль Магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. Неожиданностью было получение зеленой соли в результате объединения бесцветного катиона и красного аниона. Причина в кристаллической структуре, состоящей из плоских квадратных анионов и катионов, которые, чередуясь, образуют стопку. В результате возникает линейная цепь атомов Pt, отстоящих друг от друга всего на 0,325 нм. Взаимодействие атомов металла сдвигает *d*–*d*-поглощение иона $[PtCl_4]^{2-}$ из зеленой области спектра (обусловливающей красную окраску) в красную, порождая зеленый цвет.

Соль Магнуса — электролит. Известны также неионизируемые полимеризационные изомеры (с. 261) со стехиометрией $Pt(NH_3)_2Cl_2$, которые можно получить в виде *цис*- и *транс*-изомеров.

$$[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{NH_3} \textit{цис}\text{-}[Pt(NH_3)_2Cl_2]$$

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} \xrightarrow{HCl} \textit{транс}\text{-}[Pt(NH_3)_2Cl_2]$$

Их существование заставило Вернера предположить плоско-квадратную геометриию Pt^{II}.

Эти аммины вступают в разнообразные реакции замещения. Они были тщательно изучены в 1920-х гг. русским ученым И.И. Черняевым. Он заметил, что при существовании разных возможных позиций, в которые может входить новый лиганд, выбор позиции зависит не столько от природы замещающего или замещаемого лиганда, сколько от природы лиганда, находящегося в *транс*-положении по отношению к этой позиции. Это явление получило название «*транс*-влияния»; оно играет существенную роль в синтетической координационной химии Pt^{II} (см. дополнение 27.3).

Возрождение интереса к этим, казалось бы, простым комплексам платины началось в 1969 г., когда Б. Розенберг и его сотрудники обнаружили, что *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (цисплатин) обладает противоопухолевым действием. Связывание цисплатина с ДНК оказалось главным в таком взаимодействии, и, поскольку *транс*-изомер неактивен, было оче-

[1] Возможно, здесь играют роль как стерические, так и электронные эффекты. Когда лиганд связан через N, фрагмент M ⟵ N≡C–S линейный и поэтому не предъявляет стерических требований. Однако, если лиганд связан через S, фрагмент M–S–C нелинейный, поскольку связывающие и несвязывающие электронные пары вокруг серы расположены более или менее тетраэдрически. По чисто пространственным причинам последний тип связывания менее предпочтителен по сравнению с первым, когда присутствуют объемные лиганды типа PR_3 и AsR_3.

Дополнение 27.3. *транс*-Эффект [20]

Из-за того что скорости реакций замещения в платиновых комплексах удобны для изучения, бóльшая часть работы проводилась именно с ними. Было обнаружено, что лиганды можно расположить в ряд по их способности делать лабильными лиганды, находящиеся в *транс*-положении по отношению к ним:

$$F^-, OH^-, H_2O, NH_3, py < Cl^- < Br^- < I^-, SCN^-, NO_2^-, C_6H_5^- <$$

$$S{=}C(NH_2)_2, CH_3^- < H^-, PR_3, AsR_3 < CN^-, CO, C_2H_4$$

Теперь очевидна причина, благодаря которой в результате конкретных реакций замещения упомянутых выше $[PtCl_4]^{2-}$ и $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ получаются соответственно *цис-* и *транс*-изомеры. Дело в том, что в обоих случаях на второй стадии замещения имеется выбор позиций для замещения, и в каждом случае преимущественно замещается лиганд, находящийся в *транс*-положении по отношению к Cl^-, а не NH_3:

$$[PtCl_4]^{2-} \xrightarrow{NH_3} [PtCl_3(NH_3)]^- \xrightarrow{NH_3} \text{цис-}[PtCl_2(NH_3)_2]$$

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} \xrightarrow{Cl^-} [PtCl(NH_3)_3]^+ \xrightarrow{Cl^-} \text{транс-}[PtCl_2(NH_3)_2]$$

Похожие рассуждения были бесценны при разработке путей синтеза других многочисленных изомерных комплексов Pt^{II}; однако, как показано на рис. А, следует учитывать и другие факторы, например относительную устойчивость различных связей Pt — лиганд.

Существует множество объяснений *транс*-эффекта. Видимо, здесь играют роль π- или σ-эффекты (или оба вместе). Лиганды с наиболее сильным *транс*-эффектом — это те (например, C_2H_4, CO, PR_3 и т.п.), чья связь с металлом предположительно обладает наибольшим π-акцепторным характером, вследствие чего они оттягивают большую часть π-электронной плотности от металла. Это уменьшает электронную плотность в основном на противоположной координационной позиции, т.е. в *транс*-положении, и именно там наиболее вероятна нуклеофильная атака. Это объяснение касается не влияния на лабильность определенного лиганда, а облегчения присоединения следующего лиганда. Соответственно оно с большим успехом применялось для объяснения кинетических явлений, таких как скорость реакции и соотношение различных изомеров, образовавшихся в ходе реакции (которое зависит от скорости реакции), обусловленных стабилизацией 5-координационных интермедиатов.

$$[PtCl_3(NO_2)]^{2-} \xrightarrow[\text{транс по отношению к } NO_2]{NH_3} [PtCl_2(NH_3)(NO_2)]^- \xrightarrow{MeNH_2} [PtCl(NH_3)(NH_2Me)(NO_2)]$$

$$[PtCl_3(NO_2)]^{2-} \xrightarrow[\text{транс по отношению к } NO_2]{MeNH_2} [PtCl_2(MeNH_2)(NO_2)]^- \xrightarrow{NH_3} [PtCl(MeNH_2)(NH_3)(NO_2)]$$

$$[PtCl(MeNH_2)(NH_3)(NO_2)] \xrightarrow{MeNH_2} [Pt(MeNH_2)_2(NH_3)(NO_2)]^+ \xrightarrow[\text{транс по отношению к } NO_2]{Cl^-} [PtCl(MeNH_2)(NH_3)(NO_2)]$$

Рис. А. Получение трех изомеров $[Pt(NH_3)(NH_2Me)(NO_2)Cl]$. Указаны те стадии, которые можно объяснить бóльшим *транс*-эффектом NO_2^--лиганда. В остальных случаях следует учитывать слабость связи Pt–Cl по сравнению со связью Pt–N

В то же время лиганд, являющийся сильным σ-донором, должен приводить к осевой поляризации иона металла, причем его неподеленная электронная пара создает положительный заряд на ближайшей стороне иона металла и соответственно отрицательный заряд — на дальней стороне. В результате ослабляется связь *транс*-лиганда с металлом. Эта интерпретация с наибольшим успехом применялась для объяснения термодинамических свойств «основного состояния», таких как длина связи, частоты колебаний *транс*-лигандов и их константы спин-спинового взаимодействия с металлом.

Для того чтобы различать кинетические и термодинамические явления, удобно первые называть «*транс*-эффектом», а вторые — «*транс*-влиянием» или статическим «*транс*-эффектом», хотя такая номенклатура не относится к общепринятой*). Однако оказалось, что для удовлетворительного объяснения кинетического «*транс*-эффекта» необходимо в большей или меньшей степени привлекать как π (кинетический), так и σ (термодинамический) эффекты. Так, для лигандов, расположенных в начале *транс*-ряда (например, галогенидов), порядок можно объяснить, опираясь на σ-эффект, в то время как для лигандов, занимающих высокое положение, порядок лучше всего объясняется при рассмотрении π-эффекта. Относительно высокое положение H^-, у которого не может быть π-акцепторных свойств, по-видимому, является результатом σ-механизма или какого-либо другого взаимодействия.

*) В отечественной литературе употребляется только термин *транс*-влияние. — *Прим. перев.*

видно, что образование хелата (или хотя бы координация с близко расположенными донорными атомами) играет существенную роль в этой активности. Обширные исследования, особенно с применением протонного ЯМР, позволили предположить, что Pt теряет лиганды Cl^- и связывается с атомами N-7 пары остатков гуанина на соседних нитях ДНК [21]. Недавнее исследование методом РСА [22] фрагмента двойной цели ДНК, содержащего 12 пар нуклеотидов, подтверждает, что связывание с Pt приводит к искажению локальной структуры ДНК, ингибируя деление раковых клеток.

Для того чтобы избежать серьезного побочного действия цисплатина (повреждения почек и нервной системы), были получены альтернативные соединения Pt. Наиболее важный из них — карбоплатин, в котором *цис*-хлориды замещаются О-хелатным циклобутандикарбоксилатом. Все они имеют лиганды с NH-группами, что облегчает образование водородных связей, которые, как полагают, стабилизируют искажение структуры ДНК.

При действии на водные растворы *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ разными пиримидинами образуются синие олигомерные (Pt_4) соединения, которые с начала XX в. известны под названием «платиновая синь». В основном это парамагнитные соединения со смешанной валентностью, и хотя некоторые из них были изучены [23], остальные менее известны и включают вещества зеленого и фиолетового цвета.

Устойчивые комплексы Pd^{II} и Pt^{II} образуют с рядом S-донорных лигандов. В их число входят неорганические сульфит (SO_3^{2-}) и тиосульфат ($S_2O_3^{2-}$, очевидно, координируется через один атом S и один атом O), однако больший интерес представляют соединения с сероорганическими лигандами, такими как 1,2-дитиолены. Анионы $[M(mnt)_2]^{2-}$ ($mnt = S_2C_2(CN)_2$, M = Ni, Pd, Pt) легко вступают в окислительно-восстановительные реакции с образованием продуктов, обладающих необычными электрическими свойствами. Большинство солей плоского аниона $[M(mnt)_2]^{2-}$, содержат в структурах стопки, в которых анионы связаны попарно; такие соли обладают полупроводниковыми свойствами. Однако нестехиометрический $(H_3O)_{0,33}Li_{0,8}[Pt(mnt)_2] \cdot 1{,}67H_2O$ является линейным проводником, а $Cs_{0,82}[Pd(mnt)_2] \cdot 0{,}5H_2O$ под действием высокого давления проявляет металлическую проводимость [24].

На принадлежность Pd^{II} и Pt^{II} к акцепторам класса *b* указывает легкость образования комплексов с фосфинами и арсинами. Особенно хорошо известны $[M(PR_3)_2X_2]$ и их арсиновые аналоги. Равенство нулю дипольных моментов указывает на то, что комплексы палладия всегда представляют собой *транс*-изомеры, в то время как платина образует и *цис*-, и *транс*-комплексы, причем последние гораздо лучше растворимы и имеют более низкие температуры плавления. При кипячении этих бисфосфинов и бисарсинов в спирте или при сплавлении их с MX_2 часто образуются димеры $[MLX_2]_2$. И снова нулевые значения дипольных моментов (в некоторых случаях подтверждаемые данными РСА) указывают на то, что все они имеют симметричную *транс*-форму (*а*).

L, X, M, X, M, X, X, L

а

Pr_3P, S—C≡N, Cl, Pt, Pt, Cl, N≡C—S, PPr_3

б

При введении SCN^- была получена новая восьмичленная циклическая структура (*б*).

Спектроскопия ЯМР оказалась особенно полезна при изучении фосфинов платины. Ядерные спины ^{31}P и ^{195}Pt (равные $^1/_2$) взаимодействуют, и на силу этого взаимодействия (измеряемую константой спин-спинового взаимодействия *J*) значительно больше влияют лиганды, находящиеся в *транс*-положении по отношению к фосфинам, а не *цис*-лиганды. Это помогло при определении структуры, а также при изучении «*транс*-влияния». Платина(II) также образует ряд стабильных моногидридо(H^-)фосфинов, которые оказались очень интересны. Константы спин-спинового взаимодействия ^1H–^{195}Pt тоже чувствительны к *транс*-лиганду.

Как уже было сказано, подавляющее большинство комплексов Pd^{II} и Pt^{II} имеют геометрию плоского квадрата. Однако интермедиаты с КЧ 5 практически наверняка участвуют во многих реакциях замещения этих 4-координационных комплексов, а 5-координационные тригонально-бипирамидальные комплексы с «треногими» лигандами (с. 249) хорошо изучены. В число этих лигандов входят тетраарсин $As(C_6H_4\text{-}2\text{-}AsPh_2)_3$ (qas, с. 474), его фосфиновый аналог, а также $N(CH_2CH_2NMe_2)_3$ (т.е. Me_6tren). Однако несколько менее жесткий тетраарсин

$$1,2\text{-}C_6H_4\{As(Me)\text{-}C_6H_4\text{-}AsMe_2\}_2 \quad (\text{tpas})$$

образует красный квадратно-пирамидальный комплекс с палладием $[Pd(tpas)Cl]ClO_4$.

Степень окисления I (d^9)

Хотя считается, что никель(I) входит в состав некоторых никельсодержащих ферментов, эта степень окисления лучше всего представлена тетраэдрическими фосфинами с окраской от желтой до красной, такими как парамагнитные (в соответствии с конфигурацией d^9) и относительно устойчивые $[Ni(PPh_3)_3X]$ ($X = Cl, Br, I$). Описана также структура $[Ni(PMe_3)_4][BPh_4]$. Недавно [25] был получен $K_3[NiO_2]$. Это темно-красное соединение, чувствительное к воздуху и воде, подобно аналогичным производным Fe^I (см. сноску на с. 411) и Co^I (с. 458), получают нагреванием K_6CdO_4 в закрытом никелевом цилиндре при 500 °С в течение 49 сут (реагент взаимодействует со стенками цилиндра):

$$K_6CdO_4 + 2Ni \longrightarrow 2K_3[NiO_2] + Cd$$

Эти анионы примечательны не только низким КЧ, но и низкой степенью окисления металла в соединении с кислородом, который чаще стабилизирует высокие степени окисления.

Степень окисления 0 (d^{10})

Помимо $[Ni(CO)_4]$ и металлоорганических соединений, рассматриваемых в следующем разделе, никель с формальной нулевой степенью окисления встречается в комплексах с такими лигандами, как CN^- и фосфины. При восстановлении $K_2[Ni^{II}(CN)_4]$ калием в жидком аммиаке в осадок выпадает желтый $K_4[Ni^0(CN)_4]$, чувствительный к окислению на воздухе. Предполагается, что он тетраэдрический, поскольку изоэлектронен с $[Ni(CO)_4]$. Сходство с карбонилом еще более выражено в случае газообразного и тетраэдрического $[Ni(PF_3)_4]$, который также можно получить непосредственно из металла и лиганда:

$$Ni + 4\,PF_3 \xrightarrow[350\ \text{атм}]{1000\,°C} [Ni(PF_3)_4]$$

Бледно-желтый $[Ni(PEt_3)_4]$ тоже тетраэдрический, хотя и с некоторыми искажениями [26]. В отличие от никеля палладий не образует простых карбонилов, а $Pt(CO)_4$ можно получить только методом матричной изоляции при очень низких температурах. Сообщения о существовании $K_4[M(CN)_4]$ ($M = Pd, Pt$) могут относиться к гидридокомплексам. В любом случае они очень неустойчивы. Химия этих двух металлов в нулевой степени окисления в основном ограничена химией их фосфиновых и арсиновых комплексов. Их изучение было начато Л. Малатестой и его школой в 1950-х гг. Соединения типа $[M(PR_3)_4]$, из которых лучше всего изучено $[Pt(PPh_3)_4]$, обычно представляют собой твердые или жидкие соединения желтого цвета, устойчивые к действию воздуха. Их получают восстановлением комплексов M^{II} в H_2O или в растворах H_2O/EtOH гидразином или борогидридом натрия. Это тетраэдрические молекулы, самое важное свойство которых — легкость диссоциации в растворе с образованием 3-координированных плоских частиц $[M(PR_3)_3]$ (возможно, также следовых количеств частиц $[M(PR_3)_2]$). Последние представляют собой интермедиаты в обширном ряду реакций присоединения (многие из которых можно рассматривать как *окислительное* присоединение), в результате которых образуются такие продукты, как $[Pt^{II}(PPh_3)_2L_2]$ ($L = O, CN, N_3$) и $[Pt^{II}(PPh_3)_2LL']$ ($L, L' = H, Cl; R, I$), а также $[Pt^0(C_2H_4)(PPh_3)_2]$ и $[Pt^0(CO)_2(PPh_3)_2]$.

Механизм стабилизации соединений элементов этой группы в низкой степени окисления был предметом споров. Очевидно, что он не так прост, поскольку в отличие от никеля палладию и платине для образования устойчивых карбонилов необходимо присутствие фосфинов. Считается, что для большинства переходных металлов π-акцепторные свойства лиганда имеют большое значение. Нет причин сомневаться, что это справедливо для Ni^0. Однако для Pd^0 и Pt^0, по-видимому, важна также способность к σ-связыванию, а вытекающее из этого меньшее значение «обратного» π-связывания находится в соответствии с более высокой энергией ионизации Pd и Pt (804 и 865 кДж · $моль^{-1}$ соответственно) по сравнению с энергией ионизации Ni (737 кДж · $моль^{-1}$).

27.3.5. Биохимия никеля [27]

Вплоть до открытия в 1975 г. никеля в уреазе из бобов (которая за 50 лет до этого стала первым ферментом, выделенным в кристаллической форме, и, как полагали, не содержит атомы металла) о биологической роли никеля ничего не было известно. Уреазы встречаются в большом числе бактерий и растений и катализируют гидролиз мочевины:

$$OC(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow H_2NCOO^- + NH_4^+$$

Результаты ряда исследований с применением таких методов, как рентгеновская спектроскопия (в том числе изучение дальней тонкой структуры спектра поглощения — EXAFS), ЭПР и магнитный круговой дихроизм, показывают, что во всех уреазах активным центром служит пара атомов Ni^{II}. По меньшей мере в одной из уреаз [27а] они удалены друг от друга на расстояние 0,350 нм и связаны мостиком карбоксилатной группы. Один атом никеля присоединяется к двум атомам азота, а четвертая позиция, вероятно, используется для связи с мочевиной. Второй атом никеля имеет тригонально-бипирамидальную координационную сферу.

В настоящее время идентифицированы еще три типа Ni-содержащих ферментов, найденных в бактериях.

Гидрогеназы, большинство из которых также содержат Fe, катализируют реакцию $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$. Координационная сфера Ni (КЧ 5 или 6) содержит S-, N-, O-донорные атомы; полагают, что Ni участвует в окислительно-восстановительном цикле, меняя степени окисления: III, II и I.

CO-Дегидрогеназа, также содержащая атом Fe, катализирует окисление CO до CO_2. Постулируется присоединение CO к центральному атому никеля, возможно, связанному с четырьмя S-донорами.

Метил-кофермент М-редуктаза участвует в превращении CO_2 в CH_4 и содержит шестикоординированный никель(II) в высокогидрированной и гибкой порфириновой системе. Эта гибкость, как полагают, делает возможным достаточно сильное искажение октаэдрического поля лигандов, что приводит к образованию низкоспинового Ni^{II} (см. рис. 27.7), и способствует образованию интермедиата Ni^I–CH_3.

27.3.6. Металлоорганические соединения [4, 28]

Все эти три металла играли ведущую роль в развитии химии металлоорганических соединений. Первым соединением с ненасыщенным углеводородом, присоединенным к металлу (и на самом деле, первым металлоорганическим соединением, если не считать цианиды) было $[Pt(C_2H_4)Cl_2]_2$, полученное датским химиком В. Цейзе еще в 1827 г. Спустя четыре года была открыта соль, которая ныне носит его имя: $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O$. $[Ni(CO)_4]$ был первым карбонилом металла (получен Л. Мондом с сотрудниками в 1888 г.). Метилы платины, синтезированные в 1907 г. У. Поупом, были среди первых известных алкилов переходных металлов. Огромный интерес вызвало сделанное в 1940 г. В. Реппе открытие, что комплексы Ni^{II} являются катализаторами циклической олигомеризации ацетиленов. В 1960 г. этот интерес усилился благодаря открытию π-аллильных комплексов, из которых комплексы Pd^{II} на сегодняшний день самые многочисленные.

Соединения с σ-связями

Выделяют два основных типа этих соединений. Первый включает соединения M^{IV}, которые для платины известны с начала XX в. Сюда обычно относят устойчивую группу $\{PtMe_3\}$. Ко второму типу относятся соединения металлов в степени окисления II, впервые изученные Дж. Чаттом и его сотрудниками в конце 1950-х гг.; например, $[MR_2L_2]$ (L — фосфин). В соединениях Pt^{IV} металл всегда октаэдрически координирован, причем способы достижения такой координации часто достаточно интересны. Так, триметилгалогениды,

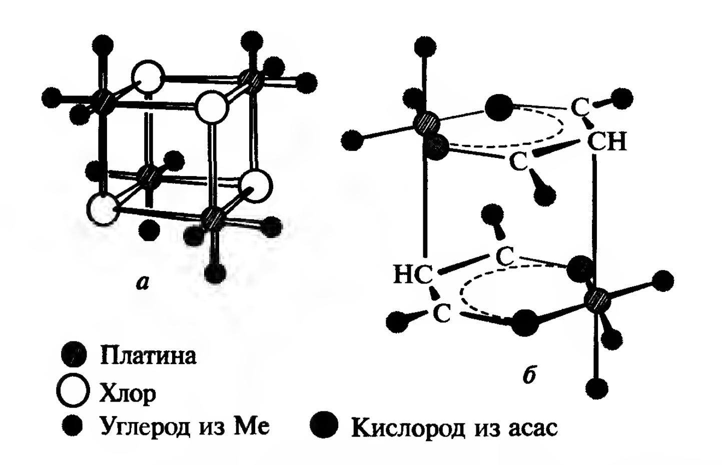


Рис. 27.11. Схематическое представление структур соединений, содержащих октаэдрически координированную Pt^{IV}: *а* — тетрамер $[PtMe_3Cl]_4$; *б* — димер $[PtMe_3(acac)]_2$

которые удобно получать действием MeMgX на $PtCl_4$ в бензоле, являются тетрамерами $[PtMe_3X]_4$: четыре атома Pt образуют куб вместе с атомами галогена, формирующими тройные мостики[1)] (рис. 27.11,*а*). Димер $[PtMe_3(acac)]_2$ также необычен тем, что acac образует связи как через атом O, так и через атом C (рис. 27.11,*б*), в то время как в $[PtMe_3(acac)(bipy)]$ образование семи связей не происходит, поскольку acac координируется просто как монодентатный C-донор. Соединения Pd^{IV}, такие как $[Pd(bipy)Me_3I]$ также октаэдрические, однако они немногочисленны и гораздо менее устойчивы, чем соединения Pt^{IV}, так как склонны к восстановительному элиминированию [29].

Устойчивость фосфинов $[ML_2R_2]$ увеличивается от Ni^{II} к Pt^{II}; для Ni^{II} их можно выделить только в том случае, если R представляет собой *орто*-замещенный арил. В то же время фосфины Pt^{II} относятся к наиболее устойчивым металлоорганическим соединениям переходных металлов с σ-связями; соединения Pd^{II} занимают промежуточное положение.

Карбонилы (см. с. 267)

На основании правила 18 электронов считается, что конфигурация d^8s^2 приводит к образованию карбонилов с общей формулой $[M(CO)_4]$, что и подтверждается для никеля. $[Ni(CO)_4]$, первый обнаруженный карбонил металла, представляет собой крайне токсичную бесцветную жидкость (т. пл. –19,3 °C, т. кип. 42,2 °C), молекулы которой имеют тетраэдрическую форму в парообразном и твердом состояниях (Ni–C 0,184 нм, C–O 0,115 нм). Его большое значение в процессе Монда для получения металлического никеля уже рассматривалось, как упоминалось и отсутствие устойчивых аналогов у Pd и Pt. Следует добавить, что введение галогенидов (которые связаны σ-связью) кардинально меняет ситуацию: $[Ni(CO)_3X]^-$ (X = Cl, Br, I) очень неустойчивы, несколько более устойчив желтый $[Pd^{II}(CO)Cl_2]_n$, в то время как бесцветные $[Pt^{II}(CO)_2Cl_2]$ и $[Pt(CO)X_3]^-$, вполне устойчивы.

$[Ni(CO)_4]$ легко окисляется воздухом и может быть восстановлен щелочными металлами в жидком аммиаке или тетрагидрофуране с образованием ряда полиядерных карбонилатных анионных кластеров (в основном $[Ni_5(CO_{12})]^{2-}$ и $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$). Последний, будучи более устойчивым и менее токсичным, чем мономер, обычно служит исходным веществом для синтеза других кластеров [34]. Многие из них стабилизируются инкапсулированными атомами, самым эффективный из которых углерод. Структуры этих кластеров, обычно интенсивно окрашенных и чувствительных к воздуху, основаны на сложенных в стопку треугольниках Ni_3 и квадратах Ni_4 [35]. Структуры кластеров с бóльшим числом атомов, в центре которых находится углерод, основаны на фрагментах Ni_7C и Ni_8C (рис. 27.12). Другие кластеры, получаемые реакцией $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$ с реагентами элементов главных групп, имеют

[1)] Поучительна история соединений этого типа. Г. Гилман и М. Лихтенвальтер (1938, 1953) сообщили о синтезе $PtMe_4$ с 46%-ным выходом в результате реакции Me_3PtI с NaMe в гексане. Р. Рундл и Дж. Стурдивант определили рентгеновским методом кристаллическую структуру этого продукта в 1947 г. Согласно их данным, это был тетрамер $[(PtMe_4)_4]$: для этого потребовалось разработать концепцию многоцентровой двухэлектронной связи, что стало одной из первых попыток объяснить связи в предположительно электронодефицитном кластерном соединении. На самом деле тетраметилплатину нельзя приготовить таким способом, и такое соединение неизвестно. Соединение Гилмана в реальности представляло собой продукт гидролиза $[\{PtMe_3(OH)\}_4]$, а ошибочная идентификация кристалла не была выявлена рентгеновским анализом вследствие того, что в то время кривые рассеяния 9-электронных групп CH_3 и OH были неразличимы в присутствии Pt. Интересно, что соединение $PtMe_3(OH)$ на самом деле уже было синтезировано У. Поупом и С. Пичи в 1909 г., и его структура тетрамера подтвердилась последующими рентгеновскими исследованиями [30]. В параллельных исследованиях [31] было показано, что прозрачный тетрамер $[(PtMe_3I)_4]$ желтовато-коричневого цвета на самом деле является тем же соединением, что и соединение, которое в 1938 г. ошибочно назвали гексаметилдиплатиной $[Me_3Pt–PtMe_3]$. На основе неполного рентгеноструктурного анализа в 1949 г. его также ошибочно описали как олигомер с метильными мостиками $[(PtMe_3)_{12}]$ или как бесконечную цепочку 6-координационных $\{PtMe_3\}$-групп с метильными мостиками. Качественная реакция на иод выявила бы ошибку на 30 лет ранее.

Хотя соединение $PtMe_4$ все еще неизвестно, не так давно было показано, что в результате реакции $[PtMe_2(PPh_3)_2]$ с LiMe образуется квадратный комплекс Pt^{II} $Li_2[PtMe_4]$. В то же время реакция $[(PtMe_3I)_4]$ с LiMe приводит к образованию октаэдрического комплекса Pt^{IV} $Li_2[PtMe_6]$ [32]. Известен также термически устойчивый бесцветный комплекс с КЧ 8 $[PtMe_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$ [33].

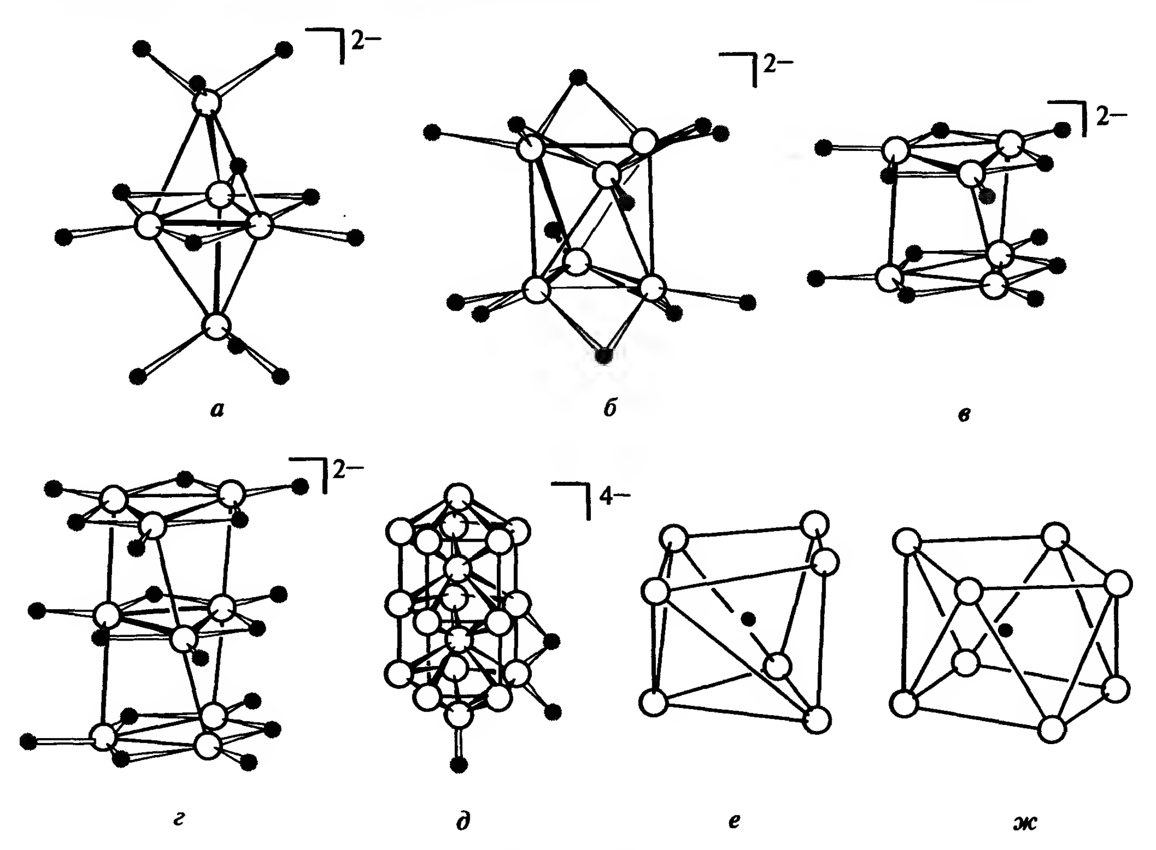


Рис. 27.12. Некоторые анионные карбонилатные кластеры никеля и платины: *а* — $[Ni_5(CO)_{12}]^{2-}$, *б* — $[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$, *в* — $[Pt_6(CO)_{12}]^{2-}$, *г* — $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$, *д* — ядро Pt_{19} кластера $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4-}$. Показаны один из 10 мостиковых CO и 2 из 12 концевых CO (присоединенных к каждому из 6 атомов металла на каждом конце иона), *е* — ядро Ni_7C кластера $[Ni_7(CO)_{12}C]^{2-}$, *ж* — ядро Ni_8C кластера $[Ni_8(CO)_{16}C]^{2-}$. Кластеры *в* и *г* являются прообразами структур, обнаруженных в кластерах Ni с числом атомов вплоть до 34 и 38 [35]

икосаэдрический скелет [36], например $Ni_{10}Se_2$, Ni_9Te_3 и $Ni_{10}Sb$. В центре некоторых из них находится атом Ni, в других — атом элемента главной группы, в третьих — центр свободный.

Восстановление $[PtCl_6]^{2-}$ в атмосфере CO приводит к образованию ряда кластеров $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ ($n = 1$–6, 10), состоящих из треугольников Pt_3, сложенных друг на друга в виде слегка скрученных колонн; расстояние Pt–Pt равно 0,266 нм в треугольниках и 0,303–0,309 нм между плоскостями треугольников (рис. 27.12). Отличительная особенность этих и других кластеров платины состоит в том, что, как правило, число электронов у них ниже, чем можно было ожидать, исходя из обычных правил подсчета электронов. Например, в только что упомянутой серии при $n = 1$ и $n = 2$ число электронов равно 44 и 86, хотя для треугольника и тригональной призмы следовало ожидать 48 и 90 электронов соответственно.

Это объясняют относительно большой разницей в энергиях 6*s*-и 6*p*-уровней в этой части периодической системы и соответственно меньшим вкладом *p*-орбиталей в построение скелета. При нагревании солей аниона с $n = 3$ в ацетонитриле с обратным холодильником образуется $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4-}$ с двумя инкапсулированными атомами металла (рис. 27.12,*д*). Описаны также $[Pt_{26}(CO)_{32}]^{3-}$ и $[Pt_{38}(CO)_{44}H_x]^{2-}$, в которых атомы металла практически образуют кубическую плотнейшую упаковку. В отличие от упомянутого выше кластера Pt_6 коричнево-черный $[Pt_6(CO)_6(\mu\text{-dppm})]^{2+}$ представляет собой первый изученный октаэдрический карбонильный кластер платины. Все его CO-группы концевые [36а].

Палладий образует кластеры такого типа гораздо менее охотно, чем никель и платина. Исключениями являются только те случаи, когда они стабилизированы σ-донорными лигандами, например фосфинами. Это может быть обусловлено низкой энергией связей Pd–Pd, что видно из значений энергии сублимации: 427, 354 и 565 кДж · моль$^{-1}$ для Ni, Pd и Pt.

Циклопентадиенилы

Никелоцен $[Ni^{II}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ — это ярко-зеленое реакционноспособное твердое вещество, которое легко получить добавлением раствора $NiCl_2$ в диме-

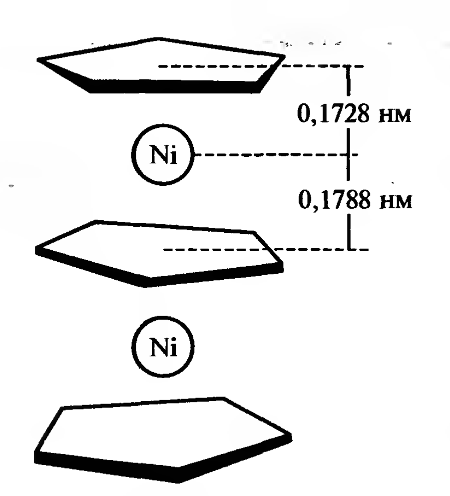


Рис. 27.13. «Трехпалубный» сэндвичевый катион $[Ni_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3]^+$. Отметим, что конфигурация колец C_5H_5 не является ни заслоненной, ни заторможенной, а атомы Ni находятся ближе к внешнему, а не к центральному кольцу

тилсульфоксиде к раствору KC_5H_5 в 1,2-диметоксиэтане. Он обладает сэндвичевой структурой, как и ферроцен. Аналогично, он склонен к реакциям присоединения в циклах, но два его дополнительных электрона ($\mu_e = 2{,}86\ \mu_B$) должны располагаться на разрыхляющей орбитали (с. 278). Поэтому окислением легко получить оранжево-желтый катион $[Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]^+$, а «трехпалубный» сэндвичевый катион $[Ni_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3]^+$ (рис. 27.13) получают реакцией никелоцена и кислоты Льюиса типа BF_3. Последний катион имеет 34 валентных электрона (т.е. $(2\times8) + (3\times6)$ для $2Ni^{II}$ и $3C_5H_5^-$). Имеются теоретические основания предполагать что эта конфигурация и 30-электронная конфигурация приводят к такой же устойчивости двухъядерных сэндвичевых соединений, что и 18-электронная конфигурация для моноядерных соединений. Циклопентадиенилы палладия и платины менее устойчивы, чем циклопентадиенилы никеля; и хотя пара тяжелых металлов образует некоторые моноциклопентадиенильные комплексы, металлоцены они не образуют.

Алкеновые и алкиновые комплексы [37]

Эти соединения важны не только в связи со своей ролью в развитиия теории связи (более подробное обсуждение см. на с. 271), но также вследствие своей каталитической активности в ряде промышленных процессов.

За исключением некоторых бифосфиновых комплексов Pd^0 и Pt^0, в состав алкеновых и алкиновых комплексов входят металлы с формальной степенью окисления II. Комплексы Ni^{II} малочисленны по сравнению с комплексами Pd^{II}, но самое большое число соединений этого типа образует Pt^{II}. Они имеют формулы $[PtAlkCl_3]^-$, $[PtAlkCl_2]_2$ и $[PtAlk_2Cl_2]$. Обычно их получают обработкой соли M^{II} углеводородом, при этом замещается менее прочно связанный анион. Так, соль Цейзе (с. 270) можно получить продолжительным встряхиванием раствора K_2PtCl_4 в разбавленной HCl с C_2H_4, хотя реакцию можно ускорить путем добавления небольшого количества $SnCl_2$. Обработка этанольного раствора продукта концентрированной HCl приводит к оранжевому димеру $[\{Pt(C_2H_4)Cl_2\}_2]$. Если его затем растворить в ацетоне при –70 °C и снова обработать C_2H_4, то образуются неустойчивые желтые кристаллы *транс*-бис(этена):

$$[PtCl_4]^{2-} \longrightarrow [PtCl_3(C_2H_4)]^- \longrightarrow [\{Pt(C_2H_4)Cl_2\}_2] \longrightarrow [PtCl_2(C_2H_4)_2]$$

цис-Замещенные дихлорокомплексы получаются, если использовать хелатные диалкены, такие как *цис,цис*-циклоокта-1,5-диен (cod) (с. 272).

Общее свойство связанных алкенов состоит в их чувствительности к атаке нуклеофилов, таких как OH^-, OMe^-, $MeCO_2^-$, и Cl^-. Давно известно, что соль Цейзе медленно разрушается под действием неподкисленной воды с образованием MeCHO и металлической платины, причем соответствующие комплексы Pd еще более активны [38]. Эта реакция лежит в основе Вакер-процесса, (разработанного Й. Смидтом с сотр. в компании Wacker Chemie, 1959–1960 гг.) для превращения этена (этилена) в этаналь (ацетальдегид) (см. дополнение 27.4).

Алкиновые комплексы в основном похожи на алкеновые (с. 272); комплексы Pt^{II}, особенно если в состав алкина входит *трет*-бутильная группа, наиболее устойчивы. Алкиновые комплексы Ni^{II} не столь многочисленны и обычно менее устойчивы. Однако они имеют большее практическое значе-

Дополнение 27.4. Применение комплексов алкенов и алкинов в качестве катализаторов

Вакер-процесс

Этаналь получают окислением этилена на воздухе в присутствии $PdCl_2/CuCl_2$ в водном растворе. Основная реакция — окислительный гидролиз этилена:

$$C_2H_4 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow MeCHO + Pd + 2HCl$$

Механизм этой реакции не так прост, однако главной стадией, видимо, является нуклеофильная атака молекулы воды или OH^- на координированный этилен с образованием σ-связанного $-CH_2CH_2OH$, который затем претерпевает перегруппировку и, в конечном итоге, отщепляется в виде MeCHO с потерей протона.

Возможность промышленного использования реакции определяется созданием каталитического цикла путем повторного окисления металлического палладия *in situ*. Этого можно добиться введением $CuCl_2$:

$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$

Вследствие слабой кислотности раствора сам $CuCl_2$ может быть регенерирован пропусканием кислорода:

$$2CuCl + 2HCl + {}^1/_2O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Суммарная реакция может быть записана следующим образом:

$$C_2H_4 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow MeCHO$$

Синтез Реппе

Полимеризация алкинов комплексами Ni^{II} приводит к образованию различных продуктов в зависимости от условий и особенно от конкретного комплекса никеля. Например, если использовать такие O-донорные лиганды, как ацетилацетон или салициловый альдегид, в растворителе типа тетрагидрофурана или диоксана, то доступны четыре координационные позиции и происходит циклотетрамеризация с образованием преимущественно циклооктатетраена (cot). Если же присутствует менее лабильный лиганд, такой как PPh_3, то для тетрамеризации нет необходимых позиций, и преобладает циклическая тримеризация с образованием бензола в качестве конечного продукта (рис. А). Эти реакции могут существенно варьироваться. Замещенные циклические системы можно получить из соответствующих замещенных алкинов; в то же время возможен также синтез линейных полимеров.

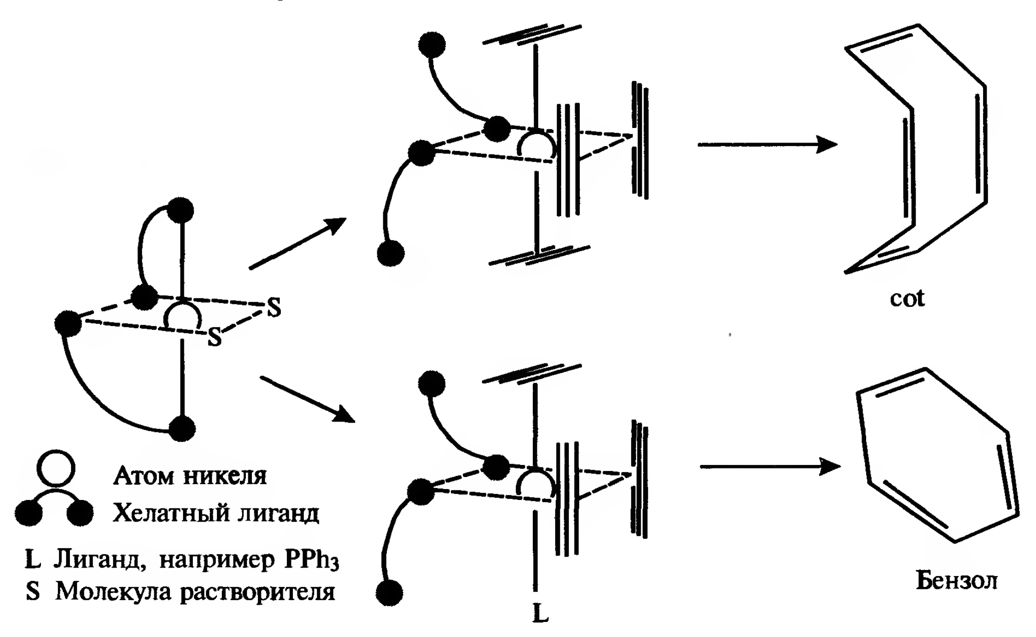


Рис. А. Циклическая олигомеризация ацетилена: тетрамеризация с образованием циклооктатетраена (cot) и тримеризация с образованием бензола

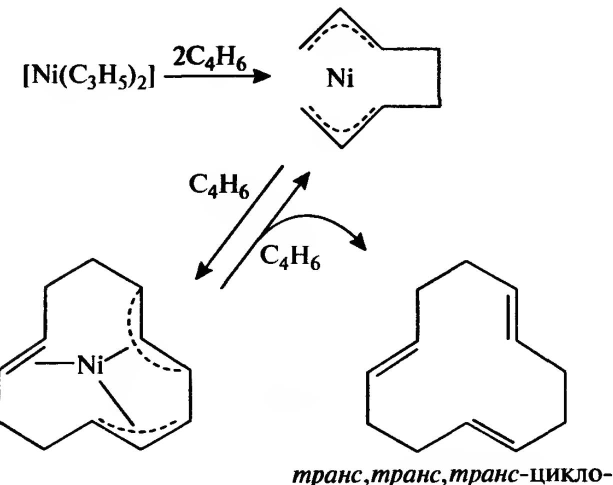
ние благодаря своей роли в качестве интермедиатов циклической олигомеризации алкинов, открытой В. Реппе (см. дополнение 27.4).

π-Аллильные комплексы

Получение комплексов η^3-аллильной группы $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$ и природа связывания в них уже были рассмотрены ранее (с. 273). Эта группа и ее замещенные производные могут выступать в роли σ-связанных лигандов, однако наибольшее значение они имеют в роли трехэлектронных π-донорных лигандов. Упрощенная схема такова:

$$HC(CH_2)_2 \rightarrow M \rightleftharpoons HC(CH_2)_2 \rightarrow M, \text{ т.е. } HC(CH_2)_2 \text{——} M$$

π-Аллильные комплексы Pd^{II}, например $[Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)X]_2$ (X = Cl, Br, I), очень устойчивы и более многочисленны по сравнению с аналогичными комплексами любого другого металла: ни Ni, ни Pt не образуют их в таком количестве. И действительно, Pd и Pt отличаются настолько, что в реакциях с алкенами, где соединение Pt образует алкеновый комплекс, соответствующее соединение Pd образует π-аллильный комплекс. Хорошо изучена роль комплексов Pd и Ni в качестве интермедиатов при олигомеризации сопряженных диенов (наиболее известен из них 1,3-бутадиен C_4H_6). Больше других этой проблемой занималась группа Г. Вильке. Так, было показано, что в присутствии $[Ni(\eta^3\text{-}C_3H_5)_2]$ (или $[Ni(acac)_2]_3 + Al_2Et_6$) бутадиен образует тример, возможно, в каталитическом цикле:



транс,транс,транс-циклододека-1,5,9-триен (cdt)

Получены и другие изомеры cdt. В том случае, если координационная позиция у никеля занята лигандом типа третичного фосфина, то происходит димеризация, а не тримеризация бутадиена.

Литература

1 L.B. Hunt, *Platinum Metals Rev.*, **24**, 31–39 (1980).
2 J.C. Chaston, *Platinum Metals Rev.* **24**, 70–79 (1980).
3 J. Hill in D. Thompson (ed.), *Insights into Speciality Inorganic Chemicals*, pp. 5–34, R.S.C., Cambridge, 1995.
3a *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed., Interscience, New York: Ni, **17**, 1–47 (1996); Pt metals, **19**, 347–407 (1996).
4 F.R. Hartley (ed.), *Chemistry of the Platinum Group Metals*, Elsevier, Amsterdam, 1991, 642 pp.
5 L.J. Elding, *Inorg. Chim. Acta*, **20**, 65–69 (1976).
6 B. Krebs, C. Brendel, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **561**, 119–131 (1988).
7 G. Thiele, W. Weigl, H. Wochner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **539**, 141–153 (1986).
8 L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini, Ni, Chap. 50, pp. 1–347; M.J. Russell, C.F.J. Barnard, Pd, Chap. 51, pp. 1099–1130; A.T. Hutton, Pd(II)-S=donor Complexes, Chap. 51.8, pp. 1131–1155; A.T. Hutton, C.P. Morley, Pd (II)-P=donor Complexes, Chap. 51.9, pp. 1157–1170; D.M. Roundhill, Pt, Chap. 52, pp. 351–531 in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford, 1987.
9 A.J. Blake, A.J. Holder, T.I. White, M. Schroder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 987–988 (1987).
10 F.A. Cotton, R.A. Walton, *Multiple Bonds between Atoms*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, pp. 508–532 (1993) (Есть перевод: Ф. Коттон, Р. Уолтон. *Кратные связи металл–металл.* Пер. с англ. — М.: Мир, 1985); K. Umakoshi, Y. Sasaki, *Adv. Inorg. Chem.*, **40**, 187–239 (1994).
11 T. Yamaguchi, Y. Sasaki, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4038–4040 (1990).
12 G.J. Bullen, *Nature*, **177**, 537–538 (1956).
13 L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 719–724 (1959).
14 N.S. Gill, R.S. Nyholm, *J. Ghem. Soc.*, 3997–4007 (1959).
14a R.J.H. Clark, *Chem. Soc. Rev.*, **19**, 107–131 (1990).
15 Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений.* В 2-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, 1987, т. 2, с. 147–187.
16 T. Frömmel, W. Peters, H. Wunderlich, W. Kuchern, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **31**, 612–613 (1992); *ibid.* **32**, 907–909 (1993).
16a K.R. Dunbar, R.A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.*, **45**, 283–391 (1997).
17 D.P. Bancroft, F.A. Cotton, L.R. Falvello, W. Schwotzer, *Polyhedron*, **7**, 615–621 (1988).
18 T. Yamaguchi, T. Ueno, T. Ito, *Inorg. Chem.*, **32**, 4996–4997 (1993).
19 L.I. Elding, B. Norén, A. Oskarsson, *Inorg. Chim. Acta*, **114**, 71–74 (1986).
20 A.K. Babkov, *Polyhedron*, **7**, 1203–1206 (1988).
21 J.L. van der Veer, J. Reedijk, *Chem. in Brit.* **20**, 775–780 (1988).
22 P.M. Takahara, A.C. Rosenzweig, C.A. Frederick, S.J. Lippard, *Nature*, **377**, 649–652 (1995).

23 T.V. O'Halloran, P.K. Mascharak, I.D. Williams, M.M. Roberts, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **26**, 1261–1270 (1987).
24 M.B. Hursthouse, R.L. Short, P.I. Clemenson, A.E. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1101–1104 (1989).
25 A. Möller, M.A. Hitchman, E. Krausz, R. Hoppe, *Inorg. Chem.*, **34**, 2684–2691 (1995).
26 M. Hursthouse, K.J. Izod, M. Motevalli, P. Thornton, *Polyhedron*, **13**, 151–153 (1994).
27 A.F. Kolodziej, *Prog. Inorg. Chem.*, **41**, 493–597 (1994); J.R. Lancaster (ed.), *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*, VCH, Weinheim, 1988, 337 pp.; H. Sigel (ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 23, *Nickel and its Role in Biology*, Dekker, New York, 1988, 488 pp.
27a S.J. Lippard, *Science*, **268**, 996–997 (1995); E. Jabri, M.B. Carr, R.P. Hausinger, P.A. Karplus, *Science*, **268**, 998–1004 (1995).
28 G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* **27**, 185–206 (1988).
29 A.J. Canty, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 83–90 (1992); *Platinum Metals Rev.*, **37**, 2–7 (1993).
30 D.O. Cowan, N.G. Krieghoff, G. Donnay, *Acta. Cryst.*, **B24**, 287–288 (1968) (и ссылки из этой статьи).
31 G. Donnay, L.B. Coleman, N.G. Krieghoff, D.O. Cowan, *Acta. Cryst.*, **B24**, 157–159 (1968) (и ссылки из этой статьи).
32 G.W. Rice, R.S. Tobias, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2141–2149 (1977).
33 O. Hackelberg, A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta*, **44**, L63–L64 (1980).
34 J.K. Beattie, A.F. Masters, J.T. Meyer, *Polyhedron*, **14**, 829–868 (1995).
35 A.F. Masters, J.T. Meyer, *Polyhedron*, **14**, 339–365 (1995).
36 A.J. Kahaian, J.B. Thoden, L.F. Dahl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 353–355 (1992).
36a L. Hao, G.J. Spivak, J. Xiao, J.J. Vittal, R.J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7011–7012 (1995).
37 V.G. Albano, G. Natile, A. Panunzi, *Coord. Chem. Revs.*, **133**, 67–114 (1994).
38 A. Heumann, K.-J. Jens, M. Reglier, *Prog. Inorg. Chem.*, **42**, 483–576 (1994).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

28 Медь, серебро и золото

28.1. Введение [1]

Эти элементы, известные как «монетные металлы» благодаря своему прежнему применению, несомненно, были первыми тремя металлами, с которыми познакомился человек. Все они существуют в элементарном (самородном) виде и использовались в качестве первобытных денег задолго до распространения золотых монет в Египте около 3400 г. до н.э.

В эпоху неолита для получения пластинок из золота, служивших украшениями, использовалась холодная ковка. Этот металл всегда был символом красоты, богатства и силы, и был накоплен древними народами в больших количествах. Гробница Тутанхамона (молодого фараона, который умер всего лишь в 18 лет) содержала не менее 112 кг золота. Легендарные сокровища ацтеков и инков в Мексике и Перу стали главной причиной завоевания Испанией Центральной и Южной Америки в начале XVI в. Сегодня наибольший запас золота в количестве 30 тыс. т (в виде слитков) находится в подвалах Федерального резервного банка США в Нью-Йорке и принадлежит 80 разным нациям.

Оценки времени, когда начали использовать медь, различаются, однако дата 5000 г. до н.э. кажется разумной. Около 3500 г. до н.э. медь получали на Среднем Востоке восстановлением древесным углем из руд, а к 3000 г. до н.э. в Индии, Месопотамии и Греции для получения более твердой бронзы в нее стали добавлять олово. Так начался «бронзовый век». С тех пор медь является одним из наиболее важных металлов для человека.

Серебро стали использовать для изготовления монет так же давно, как и золото, хотя в самородном виде этот металл значительно менее распространен. Большие ресурсы серебра оставались недоступными, пока не был открыт метод добычи металла из руд. Однако возможно, что к 3000 г. до н.э. в Малой Азии был известен метод купелирования[1)], откуда он постепенно распространялся по миру, и производство серебряных монет приобрело большое экономическое значение для всех последующих античных цивилизаций Средиземноморья.

Английское название *copper* и символ Cu происходят от названия острова Кипр (*aes cyprium,* позднее Cuprum), так как именно на Кипре (Cyprus) получали этот металл римляне. Слова *silver* и *gold* имеют англосаксонское происхождение, а химические символы этих элементов (Ag и Au) происходят от латинских слов *argentum* — серебро (это слово в свою очередь произошло от греческого αργος — блестящий или белый) и *aurum* — золото.

28.2. Элементы

28.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Относительное содержание этих трех элементов в земной коре ($6{,}8 \cdot 10^{-3}$% для меди, $8 \cdot 10^{-6}$% для серебра и $4 \cdot 10^{-9}$% для золота) сравнимо с содержанием элементов предшествующей группы — никеля, палладия и платины. Медь встречается в ос-

[1)] Процесс купелирования можно варьировать, однако его суть заключается в нагревании смеси благородного и неблагородного (обычно свинца) металлов в потоке воздуха в неглубоком горне. При этом свинец окисляется и удаляется или выдуванием, или абсорбцией внутренней облицовкой печи. В древности для производства серебра использовали сульфидные руды. Сначала получался сплава серебра и свинца, из которого затем удаляли свинец.

новном в виде сульфида, оксида или карбоната. Ее важнейшие руды — халькопирит $CuFeS_2$, который, по оценкам, составляет около 50% всех месторождений этого металла, медный блеск (халькоцит) Cu_2S, куприт Cu_2O и малахит $Cu_2CO_3(OH)_2$. Большие месторождения найдены на территории Северной и Южной Америки, Африки и бывшего Советского Союза. Самородная медь, найденная около оз. Верхнее, очень чистая. Однако большая часть меди сегодня добывается из низкосортных руд, содержащих всего лишь ~1% меди.

Серебро широко распространено в виде сульфидных руд, из которых наибольшее значение имеет серебряный блеск (аргентит) Ag_2S. В этих рудах иногда присутствует самородное серебро, как продукт их химического восстановления; а превращение в кераргирит AgCl, найденный в Чили и Новом Южном Уэльсе, обусловлено, вероятно, действием соленой воды. В течение трех веков после 1520 г. бóльшую часть серебра давала Латинская Америка, затем в XIX в. ее сменила Россия. Сейчас значительные количества серебра получают как побочный продукт при производстве других металлов, таких как медь. Главные производители — Мексика, бывший Советский Союз, Перу, США и Австралия.

Золото относится к рассеянным элементам и встречается как в самородном виде[1)], так и в виде теллуридов, и практически всегда вместе с кварцем или пиритом, как в жилах, так и в наносных или россыпных месторождениях, лежащих ниже разрушающихся золотоносных горных пород. Оно также присутствует в морской воде в концентрации примерно $1 \cdot 10^{-7}\%$ в зависимости от географического положения, однако экономически выгодных способов его добычи пока не разработано. До 1830 г. большая часть мирового запаса золота являлась «наследством» древних и южноамериканских цивилизаций (повторное использование — не новая идея), а годовая добыча нового золота составляла не более 12 т. Источник золота существенно увеличился с открытием его месторождений в Сибири. Затем последовали «золотые лихорадки»: 1849 г. (Калифорния, результатом стало освоение Американского Запада), 1851 г. (Новый Южный Уэльс и Виктория, в течение семи лет население Австралии удвоилось и достигло 1 млн человек), 1884 г. (Трансвааль), 1896 г. (Клондайк, Северо-западная Канада) и, наконец, 1900 г. (район г. Ном на Аляске). В результате этого мировое производство золота выросло в 1890 г. до 150 т в год. В настоящее время оно в 15 раз выше и составляет ~ 2300 т в год.

28.2.2. Получение и использование металлов [2, 3]

Немногочисленные оксидные руды меди можно восстанавливать непосредственно до металла нагреванием с коксом. Однако бóльшая часть меди производится из сульфидных руд, содержащих железо, что требует более сложной переработки. Эти руды сравнительно бедные (часто ~0,5% меди), и экономический эффект при их эксплуатации связан с масштабами производства. Руда обычно добывается в огромных открытых карьерах, где используются экскаваторы с ковшами до 25 м^3 и самосвалы грузоподъемностью до 250 т; затем ее размалывают и концентрируют (до 15–20% меди) пенной флотацией. (Сброс многих миллионов тонн тонко измельченных отходов представляет серьезную проблему с точки зрения охраны окружающей среды.) К концентрату добавляют кремнезем, а затем нагревают в отражательных печах (доменные печи для тонкоизмельченной руды неудобны) до 1400 °C (до плавления). Поскольку FeS легче превращается в оксид, чем Cu_2S, он образует с кремнеземом верхний слой, состоящий из силиката железа. Нижний слой купферштейна состоит в основном из Cu_2S и FeS. Жидкий купферштейн помещают затем в конвертер (похожий на бессемеровский конвертер, с. 403), добавляют кремнезем и продувают через него воздух. Этот процесс превращает оставшийся FeS в FeO, а затем в шлак, в то время как Cu_2S частично превращается в Cu_2O, а затем в металлическую медь:

$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2SO_2$$

$$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$$

$$2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6Cu + SO_2$$

Большую часть полученной черновой меди очищают электрохимическим методом, отливая из нее аноды, которые затем подвешивают в подкисленном растворе $CuSO_4$, а в качестве катодов используют листы очищенной меди. В процессе электролиза чистая медь осаждается на катодах, а примеси собираются под анодами в виде анодного

[1)] Самородок «Желанный незнакомец», найденный в Виктории (Австралия) в 1869 г., весил около 71 кг и дал около 65 кг рафинированного золота, но это был, к сожалению, исключительный случай.

шлама, который является ценным источником серебра, золота и других благородных металлов.

Около $^1/_3$ используемой меди — вторичная медь (т.е. лом). Годовое производство нового металла составляет ~8 млн т. Главные источники (1993 г.) — Чили (22%), США (20%), бывший Советский Союз (9%), Канада и Китай (по 7,5%) и Замбия (5%). Основное применение — в качестве проводника электрического тока. Кроме того, медь широко используется в монетных сплавах, а также в составе традиционных бронзы (медь плюс 7–10% олова), латуни (Cu–Zn) и в специальных сплавах, таких как монель (Ni–Cu).

Бóльшая часть серебра сейчас производится в виде побочного продукта при получении цветных металлов, таких как медь, свинец и цинк. При этом серебро следует за неблагородным металлом в процессах его концентрирования и выплавки. Например, в случае получения меди упомянутые выше анодные шламы обрабатывают горячей, насыщенной воздухом, разбавленной H_2SO_4, которая растворяет некоторые из окисляющихся металлов, затем нагревают с расплавом извести или кремнезема, чтобы перевести в шлак большую часть оставшихся неблагородных металлов, и, наконец, подвергают электролизу в нитратном растворе, что приводит к выделению серебра чистотой более 99,9%. Как и в случае меди, большую часть металла получают из отходов, однако в 1993 г. было произведено более 10 тыс. т нового металла, в основном в Мексике (19%), бывшем Советском Союзе, США и Перу (примерно по 13%) и Австралии (9%). Около $^1/_3$ этого количества используется в фотографии. Серебро применяется также для изготовления столовых приборов и украшений, в электротехнике, для серебрения зеркал и в серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых батареях, имеющих высокую емкость. Небольшая по объему, но важная область применения с 1826 г. до нашего времени — в составе амальгам для стоматологии (Hg/γ-Ag_3Sn).

Золото традиционно добывали из речного песка промывкой, что связано с высокой плотностью золота (19,3 г·см$^{-3}$) по сравнению с песком (~2,5 г·см$^{-3}$)[1], однако такие источники большей частью выработаны. Современное производство основано на добыче из золотосодержащих горных пород (обычно $5 \cdot 10^{-4}$–$15 \cdot 10^{-4}$% золота). Их размалывают в тонкий порошок (до консистенции порошкообразного талька), чтобы выделить крупинки металла, который экстрагируют или посредством цианидного процесса или, после гравитационного обогащения, амальгамированием ртутью (после чего ртуть удаляют испарением). В первом методе золото и серебро выщелачивают из раздробленной породы с помощью насыщенного воздухом разбавленного раствора цианида:

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

Затем металл осаждают добавлением цинковой пыли. Последующим электролитическим рафинированием можно получить золото чистотой 99,99%[2].

Общее годовое производство золота сейчас составляет около 2300 т, из которых (1993 г.) 27% приходится на Южную Африку, 15% на США и по 11% на Австралию и бывший Советский Союз. Основная часть золота из западных стран проходит через Лондонский рынок, основанный в 1666 г. Цены за тройскую унцию[3] золота определяются спросом и могут подвергаться удивительным скачкам.

Золото в основном используется для обслуживания внешних долгов и в ювелирном деле. Другие важные области его применения относятся к стоматологии, электротехнике (некорродирующие контакты) и аэрокосмической промышленности (сплавы для твердой пайки и отражатели тепла). В офисных зданиях пленка толщиной всего лишь 20 нм на внутренней стороне окон предотвращает тепловые потери зимой и отражает нежелательное инфракрасное излучение летом.

28.2.3. Атомные и физические свойства металлов

Некоторые важные свойства перечислены в табл. 28.1. Поскольку золото имеет лишь один стабильный природный изотоп, его атомная масса определена со значительной точностью. Медь и серебро имеют

[1] В древние времена золотоносные пески промывали с помощью овечьего руна, которым улавливали золото. Возможно, в этом причина появления «золотого руна» в греческой мифологии.

[2] Золото обычно сплавляют с другими металлами, чтобы сделать его тверже и дешевле. (Для создания определенного оттенка используется соответствующая смесь золота и меди.) Содержание золота выражают в каратах. *Карат* — это $^1/_{24}$ часть массы металла, так что чистое золото содержит 24 карата. В случае драгоценных камней карат означает массу, а не степень чистоты и равняется 200 мг. Термин «карат» происходит от названия маленьких и очень однородных семян цератонии, которые в древности использовали для взвешивания металлов и драгоценных благородных камней (т. 1, с. 258).

[3] Тройская (или аптекарская) унция равна 31,1035 г и отличается от унции в британской системе мер, равной 28,3495 г.

Таблица 28.1. Некоторые свойства элементов 11-й группы и их простых веществ

Свойство		Cu	Ag	Au
Атомный номер		29	47	79
Число природных изотопов		2	2	1
Атомная масса		63,546(3)	107,8682(2)	196,96655(2)
Электронная конфигурация		$[Ar]3d^{10}4s^1$	$[Kr]4d^{10}5s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Электроотрицательность		1,9	1,9	2,4
Металлический радиус (КЧ 12), нм		0,128	0,144	0,144
Эффективный ионный радиус (КЧ 6), нм	V	–	–	0,057
	III	0,054	0,075	0,085
	II	0,073	0,094	–
	I	0,077	0,115	0,137
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$,	1-я	745,3	730,8	889,9
	2-я	1957,3	2072,6	1973,3
	3-я	3577,6	3359,4	(2895)
Т. пл., °С		1083	961	1064
Т. кип., °С		2570	2155	2808
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$		13,0	11,1	12,8
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$		307(±6)	258(±6)	343(±11)
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$		337(±6)	284(±4)	379(±8)
Плотность (20 °С), г · см$^{-3}$		8,95	10,49	19,32
Удельное электрическое сопротивление (20 °С), мкОм · см		1,673	1,59	2,35

по два стабильных изотопа, и небольшое непостоянство в их распространенности в случае меди не позволяет определить ее атомную массу с большей точностью. Это первая группа после Ti, Zr и Hf, для всех элементов которой электронная конфигурация внешних электронов свободного атома в основном состоянии одна и та же. Золото наиболее электроотрицательно из всех металлов. Значение электроотрицательности (2,4) такое же, как у селена, и приближается к значению для серы и иода (2,5). Разброс оценок сродства к электрону очень значителен, типичные значения (кДж · моль$^{-1}$) таковы: 119,2 для меди, 125,6 для серебра и 222,8 для золота. Можно сравнить эти значения с данными для водорода (72,8 кДж · моль$^{-1}$), кислорода (141,0 кДж · моль$^{-1}$) и иода (295,2 кДж · моль$^{-1}$). В соответствии с этим соединение CsAu имеет много свойств, характерных скорее для солей, чем для сплавов, и при плавлении ведет себя, как другие расплавленные соли. Подобным образом при растворении золота в растворах цезия, рубидия или калия в жидком аммиаке спектроскопические и другие свойства полученных растворов можно описать с точки зрения образования сольватированного иона Au^- ($d^{10}s^2$), аналогичного галогенид-иону (s^2p^6).

Металлы можно получить в очень чистом виде, однако некоторых из их физических свойств тем не менее определены неточно, так как они зависят от «механической предыстории» образца. Их цвета (красноватая медь, белое серебро и желтое золото) и блеск настолько характерны, что для их описания используют названия самих металлов[1]. Золото можно получить также в красной, синей и фиолетовой коллоидных формах добавлением различных восстановителей к очень разбавленным водным растворам хлорида золота(III). Примером удивительной устойчивости является «пурпур Кассия», который получают при использовании в качестве восстановителя $SnCl_2$. Он служит чувствительным тестом на Au^{III}, а также используется при изготовления цветного стекла и керамики. Можно также получить коллоидные серебро и медь, однако они менее устойчивы.

[1] Появление окраски связано с наличием заполненных d-зон вблизи поверхности электронной энергии s–p-зоны проводимости металлов (поверхность Ферми). Рентгеновские данные показывают, что для меди верх d-зоны находится примерно на 220 кДж · моль$^{-1}$ (2,3 ЭВ на атом) ниже поверхности Ферми, так что электроны могут возбуждаться и переходить из d-зоны в s–p-зону за счет поглощения энергии в зеленой и голубой областях видимого спектра (но не в оранжевой и красной областях). Для серебра энергия возбуждения гораздо больше (~385 кДж · моль$^{-1}$), что соответствует поглощению в ультрафиолетовой области спектра. Золото занимает промежуточное положение, но существенно ближе к меди. Поглощение в ближней ультрафиолетовой и синей областях спектра вызывает появление характерной желтой (золотой) окраски металла.

Твердые металлы, подобно их предшественникам в периодической системе Ni, Pd и Pt, имеют гранецентрированную кубическую решетку. Они продолжают закономерное уменьшение температур плавления и кипения. Металлы мягкие, очень ковкие и пластичные, особенно золото. Из одного грамма золота можно сделать лист фольги площадью ~1 м^2 и толщиной всего в 230 атомов (т.е. 1 см^3 «превратить» в 18 м^2). Подобным образом 1 г серебра можно вытянуть в 165 м проволоки диаметром 20 мкм. Электро- и теплопроводность этих металлов также уникальны; в этом случае первенство принадлежит серебру. Все эти свойства непосредственно связаны с электронной конфигурацией $d^{10}s^1$.

28.2.4. Химические свойства

Традиционно медь, серебро и золото относили к побочной подгруппе первой группы, включающей щелочные металлы (по сходству их электронных конфигураций $d^{10}s^1$ и p^6s^1 соответственно), поэтому можно было бы ожидать некоторого сходства в их свойствах. Однако даже если такое сходство и существует, оно относится почти исключительно к составу (но не к химическим свойствам) соединений в степени окисления +1. Причины обнаружить несложно. Заполненная d-оболочка гораздо менее эффективно, чем p-оболочка, экранирует s-электроны от ядра. В результате первая энергия ионизации для «монетных металлов» значительно выше, а их ионные радиусы меньше, чем у соответствующих щелочных металлов (табл. 28.1 и т. 1, с. 80). Поэтому они имеют более высокие температуры плавления и плотности, они тверже, менее реакционноспособны, менее растворимы в жидком аммиаке, а их соединения более ковалентные. В то время как щелочные металлы начинают электрохимический ряд напряжений (с E° между –3,045 и –2,714 В), «монетные металлы» находятся вблизи его конца: Cu^+/Cu +0,521, Ag^+/Ag +0,799, Au^+/Au +1,691 В. Однако заполненная d-оболочка нарушается значительно легче, чем заполненная p-оболочка. Поэтому вторая и третья энергии ионизации «монетных металлов» *ниже*, чем для щелочных металлов, и они способны принимать степень окисления выше. Они также легче образуют координационные соединения. Короче говоря, медь, серебро и золото являются переходными металлами, а щелочные — нет. Действительно, упомянутые выше солеобразный характер CsAu и образование сольватированного иона Au^- в жидком аммиаке можно рассматривать как поведение, напоминающее галогены. Объяснение состоит в том, что в $d^{10}s^1$-конфигурации не хватает одного электрона до образования замкнутой $d^{10}s^2$-конфигурации (ср. с водородом, т. 1, с. 49).

Для меди, серебра и золота характерно образование широкого ряда сплавов с другими металлами, многие из которых сыграли важную роль в развитии их технологии в разные исторические эпохи (с. 497). Во многих случаях сплавы можно считать нестехиометрическими интерметаллическими соединениями определенного структурного типа. Несмотря на странные формулы, которые можно вывести из непрерывного ряда фаз, они легко классифицируются по правилам, которые впервые вывел У. Юм-Розери в 1926 г. Главным признаком служит отношение числа электронов к числу атомов («концентрация электронов»), поэтому эти фазы иногда называют «электронными соединениями».

Гранецентрированная кубическая решетка «монетных металлов» содержит 1 валентный электрон на атом ($d^{10}s^1$). Смешивание с металлами, находящимися правее в периодической системе (например, с цинком) увеличивает концентрацию электронов в первичном сплаве (α-фаза), который можно описать как твердый раствор M в Cu, Ag или Au, имеющих гранецентрированную кубическую решетку. Это продолжается до тех пор, пока концентрация электронов не приблизится к 1,5 (т.е. $^{21}/_{14}$). Гранецентрированная кубическая решетка становится менее устойчивой, чем объемно-центрированная кубическая, в которой поэтому кристаллизуются β-фазы (например, β-латунь, CuZn; рис. 28.1). Дальнейшее увеличение концентрации электронов приводит к образованию более сложной фазы γ-латуни с общей формулой Cu_5Zn_8 и концентрацией электронов $\{(5 \cdot 1) + (8 \cdot 2)\}/13 = {}^{21}/_{13} = 1{,}615$. Фаза остается кубической, однако имеет 52 атома в элементарной ячейке (что соответствует четырем Cu_5Zn_8). Сама γ-фаза может принимать дополнительные атомы цинка, пока не будет достигнута третья критическая концентрация электронов — около 1,75 (т.е. $^7/_4$ или $^{21}/_{12}$), когда образуется гексагональная плотноупакованная ε-фаза $CuZn_3$. Юм-Розери показал, что эта последовательность фаз имеет общий характер и распространяется на элементы 8, 9 и 10-й групп, расположенных левее «монетных металлов» (если считать, что они не привносят электронов в решетку).

Реакционная способность меди, серебра и золота уменьшается вниз по группе, и по инертности золото напоминает платиновые металлы. Все три металла устойчивы в чистом сухом воздухе при

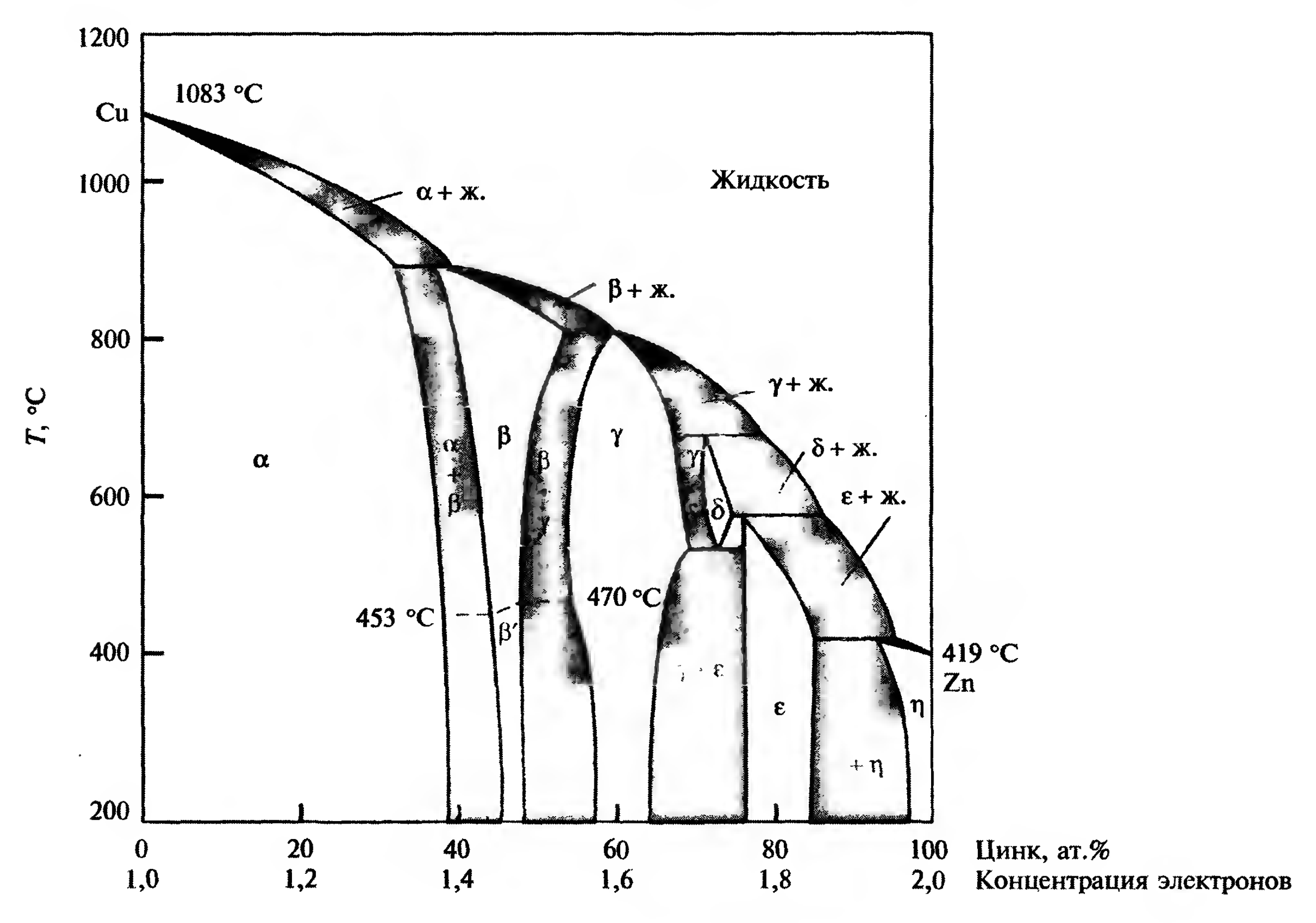


Рис. 28.1. Фазовая диаграмма системы Cu–Zn

комнатной температуре, однако при температуре красного каления медь образует Cu_2O[1]. Медь также реагирует с серой и галогенами. Чувствительностью серебра к сере и ее соединениям объясняется хорошо известное потемнение металла (черный AgS) при хранении в атмосфере, содержащей такие вещества. Медь в такой среде покрывается зеленой пленкой основного сульфата. В отличие от них золото является единственным металлом, который непосредственно не реагирует с серой. В целом химической активности металлов способствует присутствие окислителей. Так, в отсутствие воздуха неокисляющие кислоты действуют на них слабо, однако медь и серебро растворяются в горячей концентрированной H_2SO_4, а также в разбавленной и концентрированной азотной кислоте. В то же время золото растворяется в концентрированной HCl в присутствии сильного окислителя. «Царская водка» — смесь концентрированной HCl и концентрированной HNO_3 (1:3) была так названа алхимиками, поскольку в ней растворяется золото («царь» металлов). В последнее время было показано [4], что растворы Cl_2 и Me_3NHCl в MeCN растворяют золото еще лучше. Кроме того, металлы легко растворяются в водных растворах цианидов в присутствии воздуха или, еще лучше, H_2O_2.

В табл. 28.2 приведены типичные соединения элементов, которые демонстрируют дальнейшее уменьшение разнообразия степеней окисления вследствие стабилизации *d*-орбиталей к концу ряда переходных элементов. Помимо единственного фторокомплекса Cu^{IV} и, возможно, одного или двух оксосоединений Cu^{IV}, для меди и серебра не известны степени окисления выше +3, и даже золото имеет лишь несколько фторосоединений Au^{V} (см. ниже). Они могут существовать только благодаря (по меньшей мере, частично) стабилизирующему эффекту t_{2g}^6-конфигурации. Важно также то, что для степени окисления +1 не требуется присутствия возможных π-акцепторных лигандов, хотя металлы M^{I} обычно относят по характеру к классу *b*. Устойчивые соединения с нулевой степенью окисления неизвестны. Интересен ряд кластерных соединений, содержащих металл в дробной (< 1)

[1] Именно благодаря устойчивости к действию воздуха даже при нагревании золото и серебро были названы алхимиками *благородными* металлами.

Таблица 28.2. Степени окисления и координационная геометрия меди, серебра и золота

Степень окисления	КЧ	Координационная геометрия	Cu	Ag/Au
-1 ($d^{10}s^2$)	?	?		$[Au(NH_3)_n]^-$ (жид. NH_3)
0 ($d^{10}s^1$)	3	Плоская	$[Cu(CO_3)]$ (10 K)	$[Ag(CO)_3]$ (10 K)
	4	–	$[(CO)_3CuCu(CO)_3]$ (30 K)	$[(CO)_3AgAg(CO)_3]$ (30 K)
$< +1$	8	См. рис. 28.10,*а*		$[(Ph_3P)Au\{Au(PPh_3)\}_7]$
	10	См. рис. 28.10,*в*		$[Au_{11}I_3\{P(C_6H_4\text{-}4\text{-}F)_3\}_7]$
	12	Икосаэдрическая		$[Au_{13}Cl_{12}(PMe_2Ph)_{10}]^{3+}$
1 (d^{10})	2	Линейная	$[CuCl_2]^-$, Cu_2O	$[M(CN)_2]^-$
	3	Треугольная	$[Cu(CN)_3]^{2-}$	$[AgI(PEt_2Ar)_2]$, $[AuCl(PPh_3)_2)]$
	4	Тетраэдрическая	$[Cu(py)_4]^+$	$[M(diars)_2]^+$, $[Au(PMePh_2)_4]^+$
		Плоско-квадратная		$[Au\{\eta^2\text{-}Os_3(CO)_{10}H\}_2]^-$
	6	Октаэдрическая		AgX (X = F, Cl, Br)
2 (d^9)	4	Тетраэдрическая	$Cs_2[CuCl_4]$ [а]	
		Плоско-квадратная	$[EtNH_3]_2[CuCl_4]$ [а]	$[Ag(py)_4]^{2+}[Au\{S_2C_2(CN)_2\}_2]^{2-}$
	5	Тригонально-бипирамидальная	$[Cu(bipy)_2I]^+$	
		Квадратно-пирамидальная	$[\{Cu(dmgH)_2\}_2]$ [б]	
	6	Октаэдрическая	$K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$	
	7	Пентагонально-бипирамидальная	$[Cu(H_2O)_2(dps)]^{2+}$	
	8	Додекаэдрическая (искаж.)	$[Cu(O_2CMe)_4]^{2+}$	
3 (d^8)	4	Плоско-квадратная	$[CuBr_2(S_2CNBu^t{}_2)]$	$[AgF_4]^-$, $[AuBr_4]^-$
	5	Квадратно-пирамидальная	$[CuCl(PhCO_2)_2(py)_2]$ [г]	$[Au(C_6H_4CH_2NMe_2\text{-}2)\text{-}(phen)\cdot(PPh_3)]^{2+}$
	6	Октаэдрическая	$[CuF_6]^{3-}$	$[AgF_6]^{3-}$, $[AuI_2(diars)_2]^+$
4 (d^7)	6	?	$[CuF_6]^{2-}$	
5 (d^6)	6	Октаэдрическая		$[AuF_6]^-$

[а] См. текст, с. 515. [б] $dmgH_2$ = диметилглиоксим, см. также рис. 28.6. [в] dps = 2,6-диацетилпиридинбис(семикарбазон). [г] G. Speier, V. Fülöp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 905–906 (1990).

степени окисления, особенно это относится к золоту. Из элементов группы акваионы образуют лишь Cu^I (неустойчивый), Cu^{II}, Ag^I и Ag^{III} (неустойчивый). Наиболее типичные степени окисления, особенно в водном растворе, — +2 для меди, +1 для серебра и +3 для золота. Это соответствует их энергиям ионизации (см. табл. 28.1), хотя, конечно, немногие из этих соединений являются ионными. Серебро имеет самую низкую первую энергию ионизации, в то время как сумма первой и второй энергий наименьшая для меди, а сумма первой, второй и третьей минимальна для золота. Эта странная последовательность иллюстрирует наиболее примечательную особенность этой группы с химической точки зрения: три элемента не проявляют большого сходства между собой и монотонности изменения свойств; не удается также выявить легкий элемент и пару похожих более тяжелых элементов. На самом деле более заметно «горизонтальное» сходство с соседями по периодической системе, чем «вертикальное».

Причины этого ясны и, без сомнения, включают несколько факторов, из которых важнейшим является размер атома. Так, ион Cu^{II} меньше, чем Cu^I, и, имея вдвое больший заряд, намного сильнее взаимодействует с водой в растворе (теплоты гидратации составляют ~2100 и ~580 кДж · $моль^{-1}$ соответственно). Разница существенная, она компенсирует вторую энергию ионизации для меди. Это делает ион Cu^{II} более устойчивым в водном растворе (и ионных твердых веществах), чем Cu^I, несмотря на устойчивую конфигурацию d^{10} последнего. В случае серебра, однако, оба ионных радиуса увеличиваются, и поэтому разница в энергиях гидратации намного меньше. Кроме того, вторая энергия ионизация еще больше, чем для меди. Поэтому более устойчив однозарядный катион с его d^{10}-конфигурацией. В случае золота устойчивость 6*s*-орбитали и неустойчивость 5*d*-орбиталей по сравнению с серебром, ведущие соответственно к возможности образования Au^- и усилению стабильности Au^{III}, убедительно объясняются ре-

лятивистскими эффектами, проявляющимися для *s*- и *p*-электронов [5]. Еще один фактор, способствующий устойчивости степени окисления +3, — высокая ЭСКП в случае плоско-квадратной координации d^8-ионов (см. с. 456).

Координационные числа в этой группе редко превышают 6. Элементы в степени окисления +1 часто имеют КЧ 2, что редко встречается для переходных элементов (исключая цинк, кадмий и ртуть).

Металлоорганическая химия (см. с. 520) ограниченна, хотя алкилы золота были среди первых полученных металлоорганических соединений переходных элементов. В этой группе наиболее устойчивы соединения Au^{III}. В то же время Cu^{I} и Ag^{I} (но не Au^{I}) образуют комплексы (меньшей стабильности) с ненасыщенными углеводородами.

28.3. Соединения меди, серебра и золота

Бинарные карбиды M_2C_2 (т.е. ацетилениды) получают, пропуская C_2H_2 через аммиачные растворы Cu^+ и Ag^+. Оба соединения взрывчаты в сухом состоянии, а при действии разбавленной кислоты выделяют ацетилен. Медь и серебро образуют также взрывчатые азиды. Еще более опасные «гремучие» серебро и золото, которые, вероятно, содержат M_3N, получают действием водного раствора аммиака на оксиды металлов. Ни один из этих металлов не взаимодействует в заметной степени с H_2, однако красно-коричневый осадок, образующийся при восстановлением $CuSO_4$ в водном растворе фосфорноватистой кислотой (H_3PO_2), содержит CuH.

28.3.1. Оксиды и сульфиды [6]

Известны два оксида меди: Cu_2O (желтый или красный) и CuO (черный). Оба оксида характеризуются узкой областью гомогенности и оба образуются при нагревании металла на воздухе или в кислороде. Повышение температуры способствует образованию Cu_2O. Получать Cu_2O (т. пл. 1230 °C) удобно восстановлением щелочного раствора соли Cu^{II} гидразином или сахаром[1)]. Лучший способ получения CuO — разложение нитрата или основного карбоната Cu^{II}. Добавление щелочи к водному раствору Cu^{II} приводит к образованию бледно-голубого осадка $Cu(OH)_2$, который можно растворить в кислотах, а также в концентрированных щелочах (амфотерные свойства) с образованием темно-синих растворов, содержащих, вероятно, частицы типа $[Cu(OH)_4]^{2-}$.

Более низкое сродство серебра и золота к кислороду приводит к меньшей термической устойчивости их оксидов по сравнению с оксидами меди. Темно-коричневый осадок Ag_2O образуется при добавлении щелочи к растворимой соли Ag^{I}; AgOH, возможно, присутствует в растворе, но не выделяется в твердом состоянии. Он легко восстанавливается до металла и разлагается на простые вещества при нагревании выше 160 °C. Действие сильного окислителя $S_2O_8^{2-}$ на Ag_2O или другие соединения Ag^{I} приводит к образованию черного оксида состава AgO. Этот оксид не является соединением Ag^{II}, что подтверждается его диамагнитными свойствами и рентгеноструктурными исследованиями. Показано, что он содержит два типа ионов серебра. Один из них связан с двумя атомами кислорода, расположенными линейно (Ag^{I}–O 0,218 нм), а другой имеет плоско-квадратную координацию (Ag^{III}–O 0,204 нм). Таким образом, формулу оксида можно представить как $Ag^{I}Ag^{III}O_2$. Анодное окисление солей серебра приводит к образованию еще двух оксидов черного цвета: Ag_2O_3 (Ag^{III}–O 0,202 нм) и, при более низких потенциалах, Ag_3O_4. В обоих оксидах атомы серебра находятся в плоско-квадратном окружении атомов кислорода. Можно записать формулу Ag_3O_4 как $Ag^{I}Ag^{III}{}_2O_4$, однако средние расстояния Ag–O, равные 0,203 и 0,207 нм соответственно с этим не согласуются. Предполагается наличие нецелых степеней окисления с более низким зарядом на парах атомов серебра [7]. Гидротермальная обработка AgO в серебряной трубке при 80 °C и 4 кбар приводит к образованию оксида, который сначала (1963 г.) неправильно считали Ag_2O(II). Соединение обладает металлической проводимостью и имеет на самом деле состав Ag_3O. Его строение можно описать как структуру анти-BiI_3 (т. 1, с. 522), в котором оксидные ионы заполняют $^2/_3$ октаэдрических позиций в ГПУ из атомов серебра (Ag–O 0,229 нм; Ag–Ag 0,275, 0,286 и 0,299 нм).

Действие щелочи на водный растворы Au^{III} приводит к образованию осадка, вероятно, $Au_2O_3 \cdot xH_2O$,

[1)] Это явление — основа чувствительного теста Фелинга на сахара и другие восстановители. К испытываемому веществу добавляют раствор соли меди(II) в щелочном тартратном растворе. Если оно является восстановителем, появляется характерный красный осадок.

который при дегидратации дает коричневый Au_2O_3. Это единственный точно установленный оксид золота. Он разлагается при нагревании выше 160 °C и в присутствии воды проявляет слабые кислотные свойства, растворяясь в концентрированных щелочах и, вероятно, образуя соли, содержащие ион $[Au(OH)_4]^-$.

Все сульфиды имеют черную или близкую к черной окраску, причем сульфиды металлов в степени окисления +1 более устойчивы (с. 498). Соединение Cu_2S (т. пл. 1130 °C) образуется при сильном нагревании меди в парах серы или в среде H_2S. Коллоидный осадок CuS образуется при пропускании H_2S через водные растворы, содержащие Cu^{2+}. Однако CuS не простое соединение Cu(II), поскольку оно содержит группы S_2 и лучше описывается формулой $Cu^I_2Cu^{II}(S_2)S$. Сульфид Ag_2S легко образуется из простых веществ либо при действии H_2S на металл или водные растворы соединений Ag^I. Действие H_2S на водный раствор соединения Au^I приводит к осаждению Au_2S, а при пропускании H_2S через холодный раствор $AuCl_3$ в сухом эфире образуется Au_2S_3, который легко восстанавливается до Au^I или металла при добавлении воды. Описаны корреляции между кристаллическими структурами оксидов и сульфидов меди, серебра и золота и энергиями связывания *d*- и *p*-валентных орбиталей металлов [7а].

Селениды и теллуриды «монетных» металлов проявляют металлические свойства, а некоторые, такие как $CuSe_2$, $CuTe_2$, $AgTe_{\sim3}$ и Au_3Te_5, при низких температурах являются сверхпроводниками (так же как CuS и CuS_2). Другие фазы имеют состав CuSe, CuTe, Cu_3Se_2, Cu_3Te_2; AgSe, AgTe, Ag_2Se_3; Ag_2Se_2; Ag_5Te_3, Au_2Te_3 и $AuTe_2$. Многие из них относятся к нестехиометрическим соединениям.

28.3.2. Высокотемпературные сверхпроводники [8–10]

Несомненно основной интерес к химии оксидов меди в последнее десятилетие связан с получением высокотемпературных сверхпроводников, из которых наиболее известен $YBa_2Cu_3O_7$ (см. дополнение 28.1). Как и все «купратные сверхпроводники», он относится к кислород-дефицитному перовскиту (в случае «идеального» перовскита для шести атомов металла формула должна быть $YBa_2Cu_3O_9$). Такой существенный дефицит кислорода приводит к слоистой структуре вместо обычной трехмерной структуры (см. с. 301). Как показано на рис. 28.2, присутствуют два типа координации атомов кислорода вокруг атомов меди: плоско-квадратный для Cu(1) и квадратно-пирамидальный для Cu(2). Благодаря несоразмерному влиянию больших ионов Ba^{2+} и меньших по размеру, но имеющих более высокий заряд ионов Y^{3+}, атомы Cu(2) расположены не в центрах квадратных пирамид, а лишь на расстоянии 0,030 нм над их основаниями. Поэтому они лежат в «гофрированных» плоскостях CuO_2, которые соединены апикальными атомами кислорода с цепочками из атомов Cu(1) с плоско-квадратной координацией.

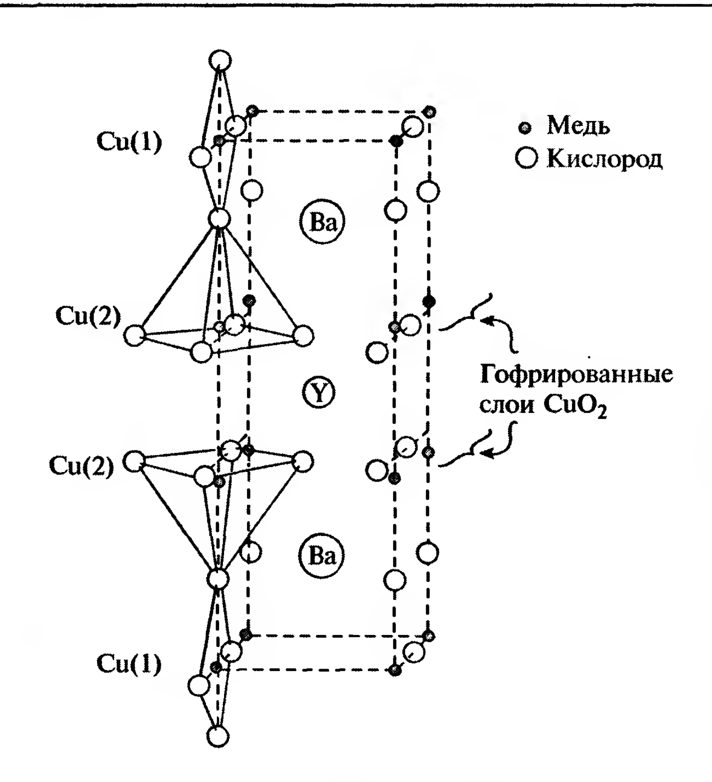


Рис. 28.2. Структура $YBa_2Cu_3O_7$

Данные ЭПР показывают, что обе позиции Cu(1) и Cu(2) заняты обоими ионами Cu^{2+} и Cu^{3+}. Обычно считают, что сверхпроводимость осуществляется через положительно заряженные «дырки» в зоне проводимости плоскостей CuO_2 и что концентрация этих дырок контролируется (через апикальные атомы кислорода) непроводящими цепочками из Cu(1), которые служат «резервуарами» положительного и отрицательного заряда. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия показывает, что зона проводимости имеет характер как меди (3*d*), так и кислорода (2*p*), вероятно, в результате π-взаимодействий, которые максимальны для линейных связей O–Cu–O правильных плоскостей CuO_2. Степень гофрирования этих плоскостей, как и природа и состав «резервуаров» заряда, являются, очевидно, решающими факторами, влияющими на величину T_c. Чтобы правильно по-

Дополнение 28.1. Сверхпроводимость

X. Камерлинг-Оннес (Нобелевская премия по физике, 1913 г.) открыл сверхпроводимость в Лейдене в 1911 г., когда охладил ртуть до температуры жидкого гелия. Позднее было найдено, что многие другие материалы, в основном металлы и их сплавы, при низких температурах обладают сверхпроводимостью.

Для сверхпроводника характерны два свойства.

1. Он абсолютно электропроводный, т.е. имеет нулевое сопротивление.
2. Он абсолютно диамагнитный, т.е. совершенно не пропускает (выталкивает) приложенные магнитные поля. Это явление (эффект Мейснера) объясняет, почему сверхпроводник может удерживать «парящий» магнит.

Сверхпроводимость существует в пределах трех ограничивающих параметров, ни один из которых не может быть превышен: критическая температура T_c, критическое магнитное поле H_c и критическая плотность тока J_c.

До 1986 г. максимальным зарегистрированным значением T_c было ~23 К для Nb_3Ge, но в том же году И. Беднорц и К. Мюллер в пионерской работе, за которую они получили в 1987 г. Нобелевскую премию по физике, сообщили [11] о $T_c = 30$ К в совершенно новой керамической системе Ba–La–Cu–O, которая была вскоре идентифицирована как $La_{2-x}Ba_xCuO_4$. Это побудило исследовать другие системы Cu–O. Технологически важным прорывом стало открытие сверхпроводимости при температуре жидкого азота, осуществленное в 1987 г. группами К. Чу и М. Ву в Хьюстоне и Алабаме [12]. Для материала, который, как затем установили, имел состав $YBa_2Cu_3O_7$ («YBCO»), $T_c = 95$ К. Данный материал и другие, в которых иттрий заменен другими лантанидами, называют «1,2,3»-материалами по их стехиометрии. Это открытие вызвало беспрецедентный взрыв активности химиков, физиков и материаловедов во всем мире. Хотя максимум T_c был поднят до 135 К (или 164 К при давлении 350 кбар) в $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$, YBCO по-прежнему является главным высокотемпературным сверхпроводником.

Несмотря на долгую истории, лишь в 1957 г. Барден, Купер и Шриффер [13] предложили удовлетворительную теорию, объясняющую сверхпроводимость. Эта теория предполагает, что пáры электронов (куперовские пары) движутся вместе сквозь решетку. Первый электрон поляризует решетку таким образом, что второй электрон может легче проходить через нее. Чем сильнее взаимодействие двух электронов, тем выше T_c. Однако согласно этой модели, верхний предел T_c составляет ~35 К. Открытие высокотемпературных сверхпроводников, таким образом, требует нового объяснения или по меньшей мере модифицирования прежней теории. Были сделаны различные предположения, но ни одно из них не стало общепринятым*).

*) В 2003 г. за исследования в области явлений сверхпроводимости и сверхтекучести и объяснение явлений сверхпроводимости были удостоены Нобелевской премии В.Л. Гинзбург (Россия), А.А. Абрикосов (Россия, США), Э. Леггетт (Великобритания, США). — *Прим. перев.*

нять роль этих факторов, иттрий и барий заменяли рядом других элементов. Получены соединения, содержащие до семи различных элементов, например $Tl_{0,5}Pb_{0,5}Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_7$. Другими примерами, в которых степень окисления меди больше (II), служат соединения $La_{2-x}M_xCuO_4$ (M = Sr, Ba) и $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, где сверхпроводимость также осуществляется через положительные дырки, в то время как в $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (так называемом «электронном сверхпроводнике») степень окисления меди меньше (II), и носителями заряда служат избыточные электроны. В любом случае, однако, проводимость обеспечивается плоскостью CuO_2.

Свойства этой хрупкой керамики существенно зависят от условий получения. Исходную смесь оксидов, карбонатов и нитратов соответствующих элементов в нужных пропорциях нагревают при 900–1000 °С. Для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ все составы в интервале $0 \le x \le 0,5$ обладают сверхпроводимостью, а самое высокое значение T_c найдено для $x \approx 0$. Для других соединений необходимо точно соблюдать содержание кислорода. Во всех случаях получение наиболее однородных продуктов с наилучшей зернистостью и наибольшей плотностью тока J_c требует тщательного контроля температуры спекания, скорости отжига и закалки. Главные проблемы, препятствующие широкомасштабному практическому применению, лежат в области обработки материала. В настоящее время тонкие пленки «YBCO» (см. дополнение 28.1) для гибких лент, полученные, например, напылением на металл, покрытый ZrO_2, являются, по-видимому, наиболее перспективными.

28.3.3. Галогениды

В табл. 28.3. перечислены известные галогениды меди, серебра и золота. Только золото образует пентагалогенид и тригалогениды и, за исключением AgF_2, только медь (пока) образует дигалогениды.

Неустойчивый полимерный диамагнитный AuF_5 представляет собой темно-красный порошок, образующийся при нагревании $[O_2][AuF_6]$ при пониженном давлении и с конденсацией продукта на холодном пальце:

Таблица 28.3. Галогениды меди, серебра и золота

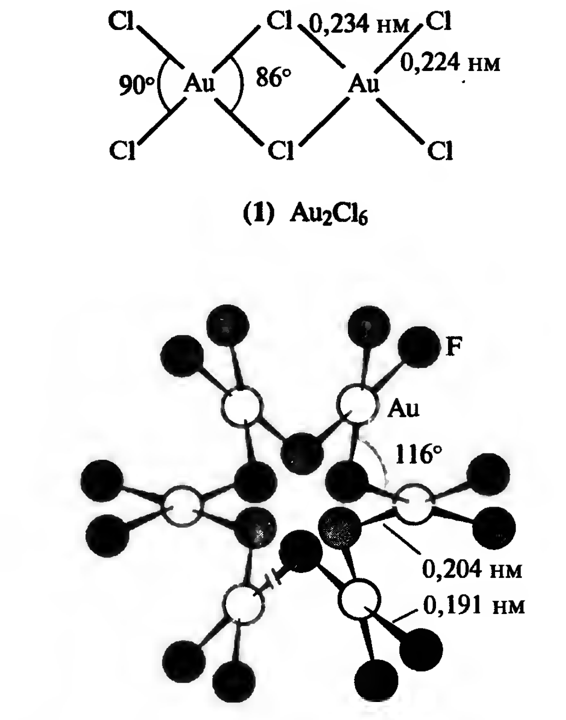
Степень окисления	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
+5	AuF_5 красный, разлаг. > 60 °C			
+3	AuF_3 оранжево-желтый, субл. 800 °C	$AuCl_3$ красный, разлаг. > 160 °C	$AuBr_3$ красно-коричневый	
+2	CuF_2 белый, т. пл. 785 °C	$CuCl_2$ желто-коричневый, т. пл. 630 °C	$CuBr_2$ черный, т. пл. 498 °C	
	AgF_2 коричневый, т. пл. 690 °C			
+1		CuCl белый, т. пл. 422 °C	CuBr белый, т. пл. 504 °C	CuI белый, т. пл. 606 °C
	AgF желтый, т. пл. 435 °C	AgCl белый, т. пл. 455 °C	AgBr бледно-желтый, т. пл. 430 °C	AgI желтый, т. пл. 556 °C
	–	AuCl желтый, разлаг. > 420 °C	AuBr желтый	AuI желтый
$+^1/_2(0,+1)$	Ag_2F желто-зеленый, разлаг. > 100 °C			

$$Au + O_2 + 3F_2 \xrightarrow[8\ атм]{370\ °C} O_2AuF_6 \xrightarrow[горячий/холодный]{180/20\ °C} AuF_5 + O_2 + {}^1/_2F_2$$

Соединение склонно к диссоциации с образованием AuF_3. При взаимодействии с XeF_2 в растворе в безводном HF при температуре ниже комнатной оно образует желто-оранжевые кристаллы комплекса $[Xe_2F_3][AuF_6]$:

$$Au + 2XeF_2 \xrightarrow{HF,\ 0°C} [Xe_2F_3][AuF_6] \xrightarrow{>60°C} AuF_3 + XeF_2 + XeF_4$$

В степени окисления +3 бинарные галогениды образует только золото, однако AuI_3 не был выделен. Хлорид и бромид представляют собой красно-коричневые твердые вещества, получаемые непосредственно из простых веществ; они имеют плоское димерное строение в твердом и газообразном состоянии. Геометрические параметры в хлоридах показы на схеме **1**. При нагревании оба соединения теряют галоген и превращаются сначала в моногалогенид, а затем в металлическое золото. Au_2Cl_6 — одно из самых известных соединений золота, которое служит удобным исходным веществом для синтеза координационных соединений, давая при растворении в хлороводородной кислоте устойчивый ион $[AuCl_4]^-$. Взаимодействие Au_2Cl_6 с F_2 или BrF_3 открывает путь к получению AuF_3 — мощного фторирующего агента. Это оранжевое твердое вещество состоит из плоско-квадратных групп AuF_4, которые объединены через *цис*-расположенные атомы фтора с двумя соседними группами AuF_4, образуя спиралевидные цепочки (схема **2**).



(1) Au_2Cl_6

(2) Уникальная спиральная цепочная структура AuF_3

Для золота в степени окисления +2 галогениды неизвестны, а серебро образует только дифторид. Его получают нагреванием серебра в токе фтора. AgF_2 термически устойчив, но является активным фторирующим агентом, который используется для фторирования углеводородов. В то же время для меди устойчивы три дигалогенида. Безводные дифторид, дихлорид и дибромид можно получить нагреванием простых веществ. Белый ионный CuF_2 имеет искаженную структуру рутила (с. 299) с четырьмя более короткими экваториальными связями (Cu–F 0,193 нм) и двумя более длинными аксиальными связями (Cu–F 0,227 нм). Подобное искажение найдено в d^4-соединении CrF_2 (с. 354). При растворении карбоната или оксида меди(II) в 40%-ной фтороводородной кислоте из водных растворов выделяются голубые кристаллы дигидрата. Они образованы гофрированными слоями плоских групп *транс*-$[Cu(H_2O)_2F_2]$, соединенных сильными водородными связями, что приводит к искаженной октаэдрической координации меди с двумя расстояниями Cu–O 0,194 нм, двумя Cu–F 0,190 нм и еще двумя Cu–F 0,2465 нм; расстояние O–H···F равно 0,2715 нм. Рост ковалентности для безводных $CuCl_2$ и $CuBr_2$ проявляется в образовании полимерной цепочечной структуры, состоящей из плоских групп CuX_4, которые объединены через противоположные ребра, и в увеличении интенсивности окраски до коричневой и черной соответственно. Хлорид и бромид хорошо растворимы в воде. При перекристаллизации можно получить кристаллы различных гидратов и комплексов. Растворы удобнее получать взаимодействием металла или $Cu(OH)_2$ с соответствующей галогеноводородной кислотой.

Иодид-ионы восстанавливают Cu^{II} до Cu^{I}. Попытки получить иодид меди(II) приводят к образованию CuI. (Точно так же попытки получить цианид меди(II) приводят к образованию CuCN.) С электроотрицательным фтором не удается получить соль меди(I), а три других галогенида, представляющие собой белые нерастворимые соединения, осаждаются из водных растворов при восстановлении галогенидов Cu^{II}. Напротив, для серебра(I) (единственного в этой группе в настоящее время) известно четыре хорошо охарактеризованных галогенида. Все они, за исключением AgI, имеют структуру каменной соли (т. 1, с. 230)[1)]. Усиление ковалентности при переходе от хлорида к иодиду проявляется в усилении окраски от белой к желтой (так как энергия переноса заряда ($X^-Ag^+ \rightarrow XAg$) понижается), а также в уменьшении растворимости. В этом отношении, однако, AgF проявляет аномальные свойства. Это одна из немногих солей серебра(I), которая образует гидраты ($2H_2O$ и $4H_2O$). То, что она растворима в воде, объясняется ее ионным характером и высокой энергией сольватации небольшого фторид-иона. Однако степень ее растворимости (1800 г на литр воды при 25 °С) вызывает удивление. Все четыре AgX можно получить непосредственно из простых веществ. Однако AgF удобнее получать растворением AgO в фтороводородной кислоте и выпариванием раствора до появления кристаллов, а остальные галогениды можно получить добавлением X^- к раствору $AgNO_3$ или другого растворимого соединения Ag^I, что приводит к осаждению AgX. Наиболее важное свойство этих галогенидов, особенно AgBr, — чувствительность к свету (AgF — только к ультрафиолетовому излучению), которая лежит в основе их применения в фотографии, обсуждаемому ниже.

Известны все четыре моногалогенида золота, однако фторид идентифицирован только масс-спектрометическими методами [14]. AuCl и AuBr образуются при нагревании тригалогенидов выше 150 °С, а AuI — при нагревании металла с иодом.

---

1) При комнатной температуре устойчив γ-AgI, который имеет кубическую структуру цинковой обманки (с. 531). Между 136 и 146 °С устойчив β-AgI, имеющий гексагональную структуру ZnO (вюрцит) (с. 531). Эта структура очень близка к структуре гексагонального льда (т. 1, с. 581). Было обнаружено, что AgI исключительно эффективен для образования центров кристаллизации льда в переохлажденных облаках, что вызывает выпадение дождя. Форма β-AgI обладает еще одним замечательным свойством. При 146 °С она претерпевает фазовый переход в кубический α-AgI, в котором иодидная подрешетка жесткая, а серебряная подрешетка «расплавлена». Это оказывает сильное влияние на ионную электропроводность вещества, которая резко возрастает от $3,4 \cdot 10^{-4}$ до 1,31 $Ом^{-1} \cdot см^2$, т.е. почти в 4000 раз. Объемно-центрированная кубическая иодидная подрешетка в α-AgI для каждого из двух ионов Ag^+ обеспечивает 42 возможные позиции:

6 позиций с двумя соседними I^- на расстоянии 0,252 нм;

12 позиций с тремя соседними I^- на расстоянии 0,267 нм;

24 позиции с четырьмя соседними I^- на расстоянии 0,286 нм.

Ионы серебра распределены по этим позициям практически случайно, что объясняет их высокую подвижность. Позднее на этих принципах были разработаны многие другие ионные проводники, например:

$$Ag_2HgI_4 \text{ желтый гексагональный} \xrightarrow{50,7\,°C} \text{оранжево-красный кубический}$$

При более высоких температурах они диссоциируют на простые вещества. Цепочечный полимер AuI содержит золото с КЧ 2, расстояние Au–I равно 0,262 нм, а угол Au–I–Au составляет 72°.

28.3.4. Фотография

Фотография — яркий пример технологии, которая успешно развивалась еще до того, как были до конца поняты процессы, лежащие в ее основе (см. дополнение 28.2). Большая часть основных процессов была изучена около полутора веков назад, однако последовательного теоретического обоснования не существовало до публикации в 1938 г. классической работы Р. Гёрни и Н. Мотта [*Proc. Roy. Soc.*, **A164**, 151–167 (1938)]. С тех пор было проведено большое число фундаментальных исследований в различных областях физики и химии твердого тела.

Фотографический снимок — это неисчезающая регистрация изображения, полученного на светочувствительной поверхности. Основные этапы процесса ее создания таковы:

а) получение светочувствительной поверхности;
б) экспозиция для получения «скрытого изображения»;
в) проявление изображения для получения «негатива»;
г) сохранение изображения, т.е. его «фиксирование»;
д) изготовление «позитивных» отпечатков с негатива.

а) В современных процессах светочувствительная поверхность — это эмульсия галогенида серебра в желатине, нанесенная на подходящую прозрачную пленку или подложку. Галогенид осторожно осаждают таким образом, чтобы получить мелкие однородные кристаллы (содержащие $\sim 10^{12}$ атомов серебра и имеющие менее 1 мкм в диаметре), или «зерна», как их обычно называют. Выбор галогенида зависит от того, какая требуется чувствительность, однако обычно в пленках ис-

Дополнение 28.2. История фотографии

В 1727 г. немецкий врач Й. Шульц обнаружил, что паста из мела и $AgNO_3$ чернеет на солнечном свете и, используя трафарет, получил черные изображения. В конце XVIII в. Томас Уэджвуд (сын керамиста Джозайи Уэджвуда) и Гэмфри Дэви использовали линзу для создания изображения на бумаге и коже, обработанных $AgNO_3$, и получили картины, которые, к сожалению, быстро исчезали.

Первые неисчезающие изображения были получены французским землевладельцем Ж. Ньепсом, который использовал пьютер (сплав олова с сурьмой и медью), покрытый битумом (битум затвердевает при выдержке на свету в течение нескольких часов, а неэкспонированные участки можно затем растворить в очищенном скипидаре). Затем он помог художнику-портретисту Л.Ж. Дагеру разработать процесс «дагеротипии», в нем использовали пластины меди, покрытые серебром, сенсибилизированным парами иода. Сообщение об открытии этого процесса в 1839 г. было встречено с большим энтузиазмом, однако оно было омрачено критическими замечаниями по поводу того, что каждая картина была уникальной и не могла быть повторена.

Возможность воспроизведения была достигнута в процессе «калотипии», запатентованном в 1841 г. английским землевладельцем У. Фоксом Толботом, который использовал полупрозрачную бумагу, обработанную AgI, и «проявитель» — галловую кислоту. Он делал «негатив», с которого затем можно было получить любое число «позитивных» отпечатков. Более того, было сделано важное открытие «скрытого изображения», которое можно проявить позднее. Даже для очень грубой бумаги Толбота время экспозиции уменьшилось до нескольких минут, и стало возможным делать портреты, хотя для позирующих это все еще было неудобно.

Снимки Толбота, несомненно, уступали по качеству картинам Дагера, однако нововведения этого процесса облегчали его дальнейшее совершенствование и прокладывали путь для той фотографии, которую мы знаем сейчас. Сэр Джон Хершель, который первым придумал термины «фотография», «негатив» и «позитив», предложил использовать гипосульфит (тиосульфат натрия) для «фиксирования» изображения, а позднее — стекло вместо бумаги, т.е. фотопластинки. «Мокрый коллодийный» процесс Ф. Арчера (1851 г.) уменьшил время экспозиции до $\sim$10 с, а пластинки с «сухим желатином» Р. Мэддокса сократили его до 0,5 с. В 1889 г. Г. Истмен использовал катушечную фотопленку из целлулоида (он основал американскую компанию «Истмен Кодак»).

В это же время шотландский физик Клерк Максвелл (1861 г.), обнаружив, что чувствительность галогенидов серебра не одинакова по всему спектру, предложил трехцветный (аддитивный) процесс, в котором отдельные негативы экспонировались через красный, зеленый и голубой фильтры. Тем самым он заложил основы для дальнейшего развития цветной фотографии. Самая высокая чувствительность наблюдается для синего участка спектра. Это обстоятельство играло серьезную роль на ранней стадии фотографии. Проблема была решена, когда немецкий исследователь Г. Фогель открыл, что чувствительность можно увеличить, вводя в фотоэмульсию определенные красители. Спектральная (оптическая) сенсибилизация в настоящее время увеличивает чувствительность не только по всей видимой области, но и в инфракрасной области.

пользуется AgBr, в особо чувствительных пленках — AgI. В эмульсии добавляют также AgCl и некоторые органические красители.

б) При экспозиции на свету фотон с энергией $h\nu$ попадает в зерно AgX, галогенид-ион возбуждается и отдает электрон в зону проводимости, через которую он быстро переходит на поверхность зерна, где может выделить атом серебра:

$$X^- + h\nu \longrightarrow X + e^-; \ Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$$

Эти стадии, в принципе, обратимы, однако на практике — нет, так как серебро высвобождается в дислокации (дефекте) кристалла или в позиции, занятой примесью, например Ag_2S. Это дает возможность электрону понизить энергию, так что он оказывается в «ловушке». Функция сенсибилизаторов заключается в повышении чувствительности эмульсии во всей видимой области спектра путем поглощения света с характеристической частотой и обеспечения механизма переноса энергии к X^-, чтобы возбудить электрон. Чем больше фотонов попадает в зерно, тем больше электронов мигрирует и разряжает атомы серебра в одной точке. Сосредоточивание хотя бы нескольких атомов серебра в зерне (в особо чувствительных эмульсиях в среднем 4–6 атомов, однако обычно в 10 раз больше) создает ««центр», слишком маленький, чтобы быть видимым. Однако концентрация зерен, содержащих такие центры, меняется по пленке в соответствии с изменением интенсивности попадающего света, что создает таким образом «скрытое изображение». Параллельное образование атомов X приводит к формированию X_2, который поглощается желатином.

в) «Проявление» или усиление интенсивности скрытого изображения осуществляется действием мягкого восстановителя, который селективно восстанавливает те зерна, в которых имеются центры серебра, и не затрагивает неэкспонированные зерна. В этом процессе необходимо тщательно контролировать температуру и концентрацию и остановить процесс до того, как начнется взаимодействие с неэкспонированными зернами. Обычно в качестве восстановителя используют гидрохинон 1,4-$C_6H_4(OH)_2$. Процесс восстановления служит хорошим примером каталитической твердофазной реакции. Ее механизм выяснен не до конца, однако полное восстановление металла в зерне (т.е. 10^{12} атомов серебра), начинающееся с отдельного центра (т.е. 10 или 100 атомов серебра) дает замечательное усиление скрытого изображения примерно в 10^{11} или 10^{10} раз, что позволяет существенно уменьшить время экспозиции. Именно в этом причина первенства галогенидов серебра по сравнению с другими фоточувствительными материалами, хотя интенсивный поиск альтернативных систем все еще продолжается.

г) После проявления негатив надо «закрепить» путем растворения всей оставшейся соли серебра, чтобы предотвратить ее дальнейшее восстановление. Для этого требуется подходящий комплексообразующий реагент. Обычно используется тиосульфат натрия, так как реакция

$$AgX(\text{тв.}) + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaX$$

идет практически до конца, и оба продукта растворимы в воде.

д) Позитивный отпечаток является обратным по отношению к негативу и получается пропусканием света через негатив и повторением перечисленных выше стадий с использованием фотобумаги вместо прозрачной пленки.

28.3.5. Комплексные соединения [15, 16]

Степени окисления выше +3 достигаются с большим трудом и ограничиваются в основном упомянутым выше AuF_5 и солями октаэдрического аниона $[AuF_6]^-$, а также $Cs_2[Cu^{IV}F_6]$, полученным фторированием $CsCuCl_3$ при высокой температуре и давлении.

Степень окисления III (d^8)

Медь(III), вообще говоря, редко встречается и очень легко восстанавливается. Однако она, возможно, участвует в биохимических реакциях переноса электронов (с. 520), поэтому было синтезировано несколько пептидов, содержащих Cu^{III}. Светло-зеленый парамагнитный (2 неспаренных электрона) K_3CuF_6, полученный реакцией F_2 со смесью KCl и CuCl (3:1), легко восстанавливается. Это единственный высокоспиновый комплекс Cu^{III}. Остальные — низкоспиновые, диамагнитные и обычно плоско-квадратные, как и следовало ожидать для катиона, который, подобно Ni^{II}, имеет d^8-конфигурацию и высокий заряд. Примерами могут служить фиолетовый $[CuBr_2(S_2CNBu^t_2)]$, полученный реакцией $[Cu(S_2CNBu^t_2)]$ с Br_2 в CS_2, и голубоватый $MCuO_2$ (M — щелочной металл), об-

разующийся при нагревании CuO и MO_2 в кислороде. Окисление Cu^{II} щелочным раствором ClO^- в присутствии периодат- или теллурат-ионов приводит к образованию солей, в которых хелатирующие лиганды, очевидно, обеспечивают плоско-квадратную координации меди:

(X = I, Te) в комплексных ионах, таких как $[Cu(IO_5OH)_2]^{5-}$ и $[Cu\{TeO_4(OH)_2\}_2]^{5-}$

Серебро(III) очень похоже на медь(III), однако более устойчиво. Аналогичные периодатный и теллуратный комплексы можно получить окислением Ag^I щелочным раствором $S_2O_8^{2-}$. Диамагнитный красный комплекс с этилендибигуанидом (рис. 28.3, *а*) образуется также при окислении пероксодисульфатом и тоже очень устойчив к восстановлению. Однако желтые диамагнитные плоско-квадратные фторокомплексы, такие как $K[AgF_4]$, полученные фторированием смеси $AgNO_3 + KCl$ при 300 °С, гораздо менее устойчивы. Они реагируют со стеклом и дымят во влажном воздухе.

Для золота, наоборот, степень окисления +3 наиболее типична, и Au^{III} часто сравнивают с изоэлектронной Pt^{II} (с. 485). Обычный путь к соединениям золота(III) — растворение металла в царской водке или соединения Au_2Cl_6 в концентрированной хлороводородной кислоте. Выпаривая раствор, выделяют золотохлористоводородную кислоту $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$, из которой можно получить многочисленные соли плоско-квадратного иона $[AuCl_4]^-$. Его можно превратить в другие плоско-квадратные ионы типа $[AuX_4]^-$, где X = F, Br, I, CN, SCN или NO_3. Последний интересен как один из редких подтвержденных примеров монодентатного нитрат-иона (ср. с. 485). Ион $[Au(SCN)_4]^-$ содержит S-координированные ионы SCN^-, однако, как и в случае Pt^{II} (с. 485), этот лиганд дает связевые изомеры для солей K^+ и $(NEt_4)^+$ ($[Au(CN)_2(SCN)_2]^-$ и $[Au(CN)_2(NCS)_2]^-$). Получены многочисленные катионные комплексы с аминами, как монодентатными (например, пиридин, хинолин, а также NH_3), так и хелатирующими (например, en, bipy, phen). Особенно интересен ион $[Au(C_6H_4CH_2NMe_2\text{-}2)(phen)(PPh_3)]^{2+}$ (рис. 28.3,*б*), так как его искаженная квадратно-пирамидальная структура [17] служит редким примером Au^{III} с КЧ выше 4. Октаэдрический $[Au(diars)_2I_2]^+$ также характеризуется высоким координационным числом, хотя обычно фосфиновые и арсиновые комплексы легко восстанавливаются до Au^I. Изучено восстановление Au^{III} до Au^I в водном растворе нуклеофилами, такими как I^-, SCN^- и другие S-донорные лиганды. Обычно оно происходит путем быстрого замещения лигандов с последующим переносом электронов (лимитирующая стадия), хотя некоторые реакции восстановления ионами I^- протекают без замещения. В случае SCN^- скорости замещения и переноса электрона тонко сбалансированы [18].

Образование упомянутого выше фторокомплекса $[AuF_4]^-$ и простого фторида AuF_3 отличает Au^{III} от изоэлектронной Pt^{II}, так как соответствующие $[PtF_4]^{2-}$ и PtF_2 неизвестны.

Степень окисления II (d^9)

Значение этой степени окисления уменьшается в группе с ростом атомного номера. Большинство соединений якобы Au^{II} в действительности представляют собой соединения со смешанной валентностью Au^I/Au^{III}. Примерами служат сульфат $Au^IAu^{III}SO_4$ и хлорокомплекс $Cs_2[Au^ICl_2][Au^{III}Cl_4]$, в котором анионы расположены таким образом, что Au^I имеют линейную координацию, а Au^{III} — тетрагонально искаженную октаэдрическую координацию (рис. 28.4). Аналогичный смешанный

а *б* Фенантролин

Рис. 28.3. *а* — Комплексный ион этилендибигуанидсеребра(III); противоионами могут быть HSO_4^-, ClO_4^-, NO_3^- или OH^-. *б* — Комплексный ион 2-(диметиламинометил)фенилзолота(III); противоионами могут быть BF_4^- или ClO_4^-

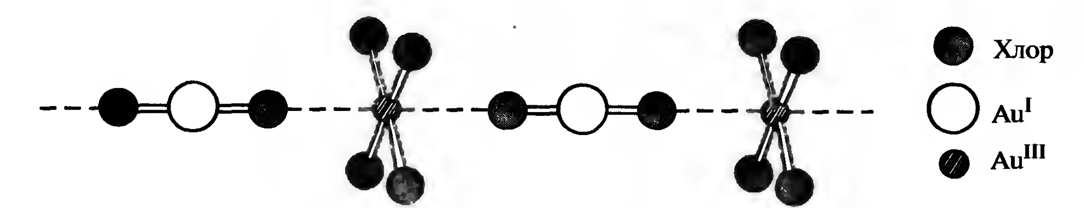


Рис. 28.4. Анионы хлорокомплекса состава $CsAuCl_3$. Показаны Au^I с линейной координацией и Au^{III} с тетрагонально искаженной октаэдрической координацией (4 + 2); таким образом, формула соединения $Cs_2[Au^ICl_2][Au^{III}Cl_4]$

комплекс $Cs_2AgAuCl_6$ имеет ту же структуру с Ag^I вместо Au^I. Один из немногих подтвержденных примеров Au^{II} — малеонитрилдитиолато-комплекс,

```
 ┌                                      ┐ 2−
 │ NC        S          S        CN     │
 │   \      / \        / \      /       │
 │    C ===C   \      /   C=== C        │
 │             Au                       │
 │    C ===C   /      \   C=== C        │
 │   /      \ /        \ /      \       │
 │ NC        S          S        CN     │
 └                                      ┘
```

который при комнатной температуре имеет магнитный момент $1{,}85\mu_B$. Даже здесь, однако, метод ЭПР показывает существенную делокализацию неспаренного электрона по лигандам, а в растворе комплекс легко окисляется до Au^{III}.

Соединения Ag^{II} более известны; они, обычно плоско-квадратные и парамагнитные ($\mu_e \approx 1{,}7$–$2{,}2\mu_B$). Этого следовало ожидать для иона, изоэлектронного Cu^{II}, особенно с учетом более сильного расщепления кристаллическим полем для $4d$ (в отличие от $3d$) электронов. Ион Ag^{II}(aq) существует короткое время при окислении Ag^I озоном в сильнокислом растворе, однако он значительно более сильный окислитель, чем MnO_4^- [$E^\circ(Ag^{2+}/Ag^+) = 1{,}980$ В в 4 М $HClO_4$; $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1{,}507$ В], и окисляет воду даже в сильнокислой среде[1]. Из его кислых растворов наиболее устойчив раствор в фосфорной кислоте, несомненно, благодаря комплексообразованию. Даже ионы NO_3^- и ClO_4^-, по-видимому, координируются им в растворе, так как окраска растворов зависит от концентрации. Разнообразные комплексы, особенно с гетероциклическими аминами, получены окислением солей Ag^I с помощью $[S_2O_8]^{2-}$ в водном растворе в присутствии лиганда. Эти комплексы, включая $[Ag(py)_4]^{2+}$ и $[Ag(bipy)_2]^{2+}$, сравнительно устойчивы, если противоион не является восстановителем (например NO_3^-, ClO_4^- или $S_2O_8^{2-}$). Известны комплексы с N,O-донорными лигандами, например карбоксилатами пиридина, а также фиолетовый $Ba[AgF_4]$.

Химия меди в этой степени окисления намного обширнее и значительно лучше изучена. Простые соли известны для большинства анионов (кроме CN^- и I^-, которые вместо этого образуют ковалентные соединения Cu^I, нерастворимые в воде). Соли в основном растворимы в воде. Голубой цвет их растворов обусловлен образованием иона $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Они часто кристаллизуются в виде гидратов. Водные растворы в небольшой степени подвержены гидролизу, и из них, если не прибегать к стабилизации небольшим количеством кислоты, осаждаются основные соли. Основной карбонат встречается в природе (с. 498), основные сульфаты и хлориды образуются при атмосферной коррозии меди, а основной ацетат (ярь-медянка) используется в качестве пигмента.

Наиболее известная простая соль — пентагидрат сульфата меди («медный купорос») $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, который широко используется в электролитических процессах, как фунгицид (в бордосской жидкости) для защиты урожая (например, картофеля) и как альгицид при очистке воды. Он также служит исходным веществом при получении большинства других соединений меди. Важно то, что в кристаллической соли четыре молекулы воды образуют плоский квадрат вокруг атома меди, а два более удаленных атома кислорода из ионов SO_4^{2-} дополняют координационный полиэдр до удлиненного октаэдра. Пятая молекула воды образует водородную связь между одной из координированных молекул воды и сульфат-ионами (т. 1, с. 583). При нагревании пентагидрат теряет воду, образуя сначала тригидрат, затем моногидрат. Выше 200 °C образуется практически белый безводный сульфат. Затем выше 700 °C он превращается в CuO, теряя SO_3. К немногим солям Cu^{II}, которые кристаллизуются с шестью молекулами воды и содержат ион $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, относятся

[1] Растворы такого типа могут применяться для разрушения различных отходов органических материалов электрохимическим окислением; см. [D.F. Steele, *Chem. in Brit.*, **27**, 915–918 (1991)].

перхлорат, нитрат (однако тригидрат получается легче) и соли Туттона[1)].

Попытки получить безводный нитрат дегидратацией всегда оказываются неудачными из-за разложения до основного нитрата или оксида, поэтому ранее считалось, что $Cu(NO_3)_2$ не существует. На самом деле его можно получить, растворяя металлическую медь в растворе N_2O_4 в этилацетате с образованием $Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$, а затем нагревая его при 85–100 °С для удаления N_2O_4. Сделанное Эддисоном и Хатауэем в 1958 г. наблюдение, что синий $Cu(NO_3)_2$ может возгоняться (при 150–200 °С под вакуумом) и поэтому должен содержать ковалентно связанный ион NO_3^-, полностью противоречили существовавшим представлениям о типе связи в нитратах и вызвали поток работ по координационной химии этого иона (т. 1, с. 437). Твердый $Cu(NO_3)_2$ в действительности существует в двух формах; обе содержат цепочки из атомов меди, связанных мостиками из групп NO_3; однако в парах он мономерен (рис. 28.5).

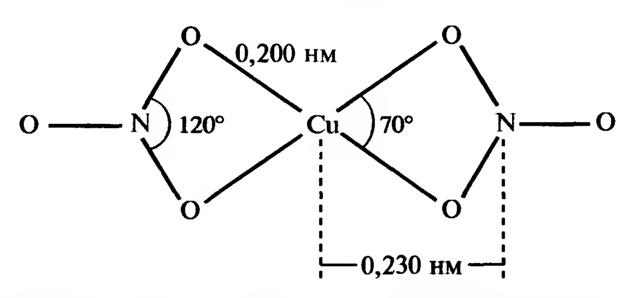


Рис. 28.5. Молекула $Cu(NO_3)_2$ в газовой фазе (размеры приблизительные)

Наиболее часто для меди(II) встречаются КЧ 4, 5 и 6. Однако геометрия редко бывает правильной, и не всегда можно различить плоско-квадратную и тетрагонально искаженную октаэдрическую координацию. Причина этого в эффекте Яна–Теллера (с. 354), вызванном неодинаковой заселенностью пар орбиталей e_g (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$), когда d^9-ион находится в октаэдрическом кристаллическом поле. Иногда, например в твердом $KAuCuF_6$, это приводит к сжатию октаэдра, т.е. к координации «2 + 4» (2 короткие и 4 длинные связи) [20]. Однако чаще происходит удлинение октаэдра, т.е. координация «4 + 2» (4 короткие и 2 длинные связи), что можно ожидать, если d_{z^2}-орбиталь заполнена, а $d_{x^2-y^2}$-орбиталь заполнена наполовину. В предельном случае это эквивалентно полной потере аксиальных лигандов и образованию плоско-квадратного комплекса. Эффект конфигурационного смешивания высоколежащих *s*-орбиталей с набором базисных *d*-орбиталей в поле лигандов также скорее приводит к удлинению, чем к сжатию [21].

В результате такого удлинения пятая и шестая ступенчатые константы устойчивости (с. 250) для комплексов Cu^{II} всегда намного меньше, чем первые четыре. Это хорошо иллюстрируется на примере образования амминов. Тетраммины легко образуются при добавлении аммиака к водным растворам Cu^{II} до полного растворения первоначально выпавшего осадка $Cu(OH)_2$[2)] с последующим приливанием этанола к образовавшемуся темно-синему раствору[3)]. При этом медленно осаждается $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot xH_2O$. Перекристаллизация тетраамминов из 0,880 М аммиака приводит к образованию фиолетово-синих пентаамминов, однако пятая молекула NH_3 легко теряется. Гексаммины можно получить только в жидком аммиаке, и их следует хранить в атмосфере аммиака. Пиридин и другие моноамины ведут себя аналогично аммиаку. Хелатирующие N-донорные лиганды, такие как en, bipy и phen, также проявляют нежелание образовывать трис-комплексы (хотя их можно получить при высокой концентрации лиганда). Известно несколько пентакоординационных комплексов с тригонально-бипирамидальной структурой, например $[Cu(bipy)_2I]^+$. Структура $[Cu(bipy)_3]^{2+}$ в виде перхлората [22] описывается как квадратно-пирамидальная (4 короткие связи, 0,2026 нм (средн.) и одна длинная 0,2223 нм). Однако, поскольку шестой атом азота находится на расстоянии всего 0,2469 нм от атома меди, лучше представлять ее как искаженную октаэдрическую. Макроциклический N-донор фталоцианин образует плоско-квадратный комплекс. Его замещенные производные используются для получения ряда пигментов от синего до зеленого, которые термически устойчивы до температуры выше 500 °С и широко используются в чернилах, красках и пластиках.

В щелочных растворах биурет $HN(CONH_2)_2$ реагирует с сульфатом меди(II), давая характерную фиолетовую окраску за счет образования комплек-

---

[1)] Соли Туттона — это двойные сульфаты $M^I_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, которые содержат $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ и принадлежат к более общему классу двойных сульфатов катионов M^I и M^{II}; они известны как шениты по названию природного соединения K^I/Mg^{II}.

[2)] В других источниках имеется информация, что первоначально осаждается не гидроксид меди, а основная соль. — *Прим. перев.*

[3)] Этот раствор растворяет целлюлозу, которую можно вновь осадить при подкислении, что используется в одном из процессов получения вискозы.

Рис. 28.6. (*а*) Биядерный комплекс, образующийся при проведении биуретового теста. (*б*) Схематичное представление квадратно-пирамидальной координации Cu^{II} в димерных комплексах с основаниями Шиффа

сов $[Cu_2(\mu\text{-}(OH)_2(NHCONHCONH)_4]^{2-}$ (рис. 28.6, *а*) и $[Cu(NHCONHCONH)_2]^{2-}$. Это служит основой «биуретовой пробы», в которой к неизвестному материалу добавляют избыток раствора NaOH и немного раствора $CuSO_4$. Появление фиолетовой окраски свидетельствует о наличии белка или других соединений, содержащих пептидную связь.

Медь(II) образует также комплексы с O-донорными лигандами. Помимо гексааквaиона хорошо известны плоско-квадратные β-дикетонаты, такие как $[Cu(acac)_2]$, которые можно осадить из водного раствора и перекристаллизовать из неводных растворителей. Тартратные комплексы используют в тесте Фелинга (с. 504).

Интересны смешанные O,N-донорные лиганды, такие как основания Шиффа, которые дают примеры не только плоско-квадратной координации, но и (в твердом состоянии) квадратно-пирамидальной координации за счет димеризации (рис. 28.6, *б*). Подобная ситуация наблюдается в бис(диметилглиоксимато)комплексах, которые образуют димеры за счет общих атомов кислорода, хотя четырьмя копланарными донорными атомами являются атомы азота. Карбоксилаты меди(II) [15] легко получаются кристаллизацией из водного раствора или, в случае высших карбоксилатов, осаждением соответствующей кислотой из этанольных растворов ацетата. В начале 1950-х гг. было обнаружено, что магнитный момент зеленого ацетата меди(II) ниже, чем спиновое значение ($1{,}4\mu_B$ при комнатной температуре вместо $1{,}73\mu_B$). Поэтому, вопреки закону Кюри, восприимчивость достигает максимума около 270 K и быстро падает при более низких температурах. Более того, соединение имеет димерную структуру, в которой два атома меди удерживаются вместе четырьмя ацетатными мостиками (рис. 28.7, *а*). Очевидно, свободные неспаренные электроны на атомах меди взаимодействуют антиферромагнитно, давая низколежащий синглетный (диамагнитный) и возбужденный, но термически достижимый триплетный (парамагнитный) уровни (рис. 28.7, *б*). Разница между ними всего несколько кДж · моль$^{-1}$ (при комнатной температуре *RT* — энергия, необходимая для заселения верхнего уровня, составляет ~2,5 кДж · моль$^{-1}$), и при понижении температуры заселенность основ-

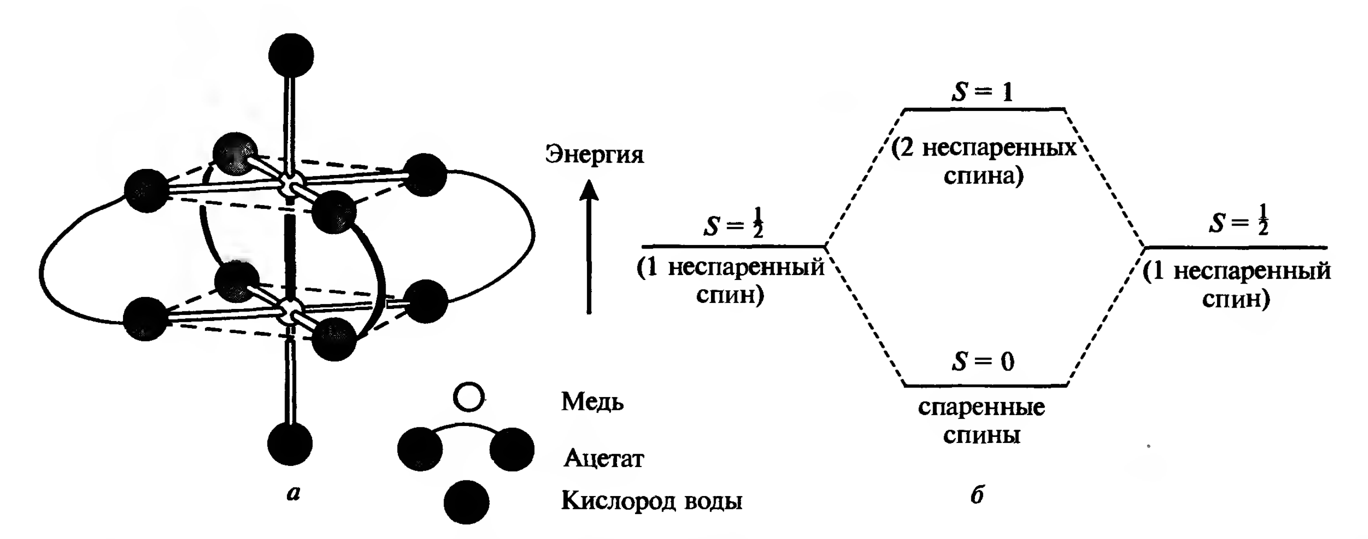


Рис. 28.7. Биядерная структура ацетата меди(II) (*а*) и спиновый синглетный ($2S+1=1$) и спиновый триплетный ($2S+1=3$) энергетические уровни в биядерных карбоксилатах Cu^{II} (*б*)

ного уровня повышается, что приводит к постепенному приближению к диамагнетизму.

Подобное поведение обнаружено для многих других карбоксилатов Cu^{II}, а также их аддуктов, в которых аксиальные молекулы воды заменены другими O- или N-донорными лигандами. Несмотря на растущий поток работ по этим соединениям, до сих пор нет общего представления ни о реальном механизме взаимодействия, ни о возможных корреляциях его величины с соответствующими свойствами карбоксилатных и аксиальных лигандов [23]. Самая простая интерпретация состоит в предположении, что синглетный и триплетный уровни появляются благодаря отдельному взаимодействию между неспаренными спинами атомов меди, что, согласно Б. Фиггису и Р. Мартину [24], приводит к появлению δ-перекрывания («лицом к лицу») $d_{x^2-y^2}$-орбиталей (ср. с четверной связью в ацетате Cr(II), с. 363–364). Однако возможно также σ-перекрывание d_{z^2}-орбиталей или даже «сверхобменное» взаимодействие, передаваемое π-орбиталями карбоксилатных мостиков. Вообще говоря, представляется справедливым, что магнитное взаимодействие сильнее для алкилкарбоксилатов, чем для арилкарбоксилатов, и для N-донорных, чем для O-донорных аксиальных лигандов. Более общие корреляции, к сожалению, вывести сложно из-за существования полимерных или других изомерных форм помимо биядерной и из-за возможного присутствия моноядерных примесей.

Известны также моноядерные карбоксилаты, такие как $Ca[Cu(O_2CMe)_4]$ и $[Cu(bet)_4](NO_3)_2$ (bet = $N^+Me_3CH_2COO^-$) [25]. В этих соединениях каждый карбоксилатный лиганд имеет один атом кислорода вблизи атома меди (0,192–0,197 нм) и один — на большем удалении (0,277–0,307 нм), что приводит к искаженной додекаэдрической структуре.

Среди комплексов меди(II) интересны также галогенокупрат(II)-анионы, которые можно кристаллизовать из смешанных растворов соответствующих галогенидов. Структуры твердых соединений существенно зависят от катиона. Соединения $MCuCl_3$ (M = Li, K, NH_4) содержат красные плоские ионы $[Cu_2Cl_6]^{2-}$, а $CsCuCl_3$ имеет полимерную структуру, в которой цепи из октаэдров $CuCl_6$ (координация 4 + 2) объединены противоположными гранями [26]. Соединения с более крупными противоионами, такими как $[PPh_4]^+$, содержат дискретные ионы $[Cu_2Cl_6]^{2-}$, которые явно не плоские; координация каждого атома меди промежуточная между плоско-квадратной и тетраэдрической [27]. Соли $[CuCl_5]^{3-}$ представляют еще большее разнообразие, включая тригонально-бипирамидальную и квадратно-пирамидальную координацию (КЧ 5). Комплекс $[dienH_3][CuCl_4]Cl$ содержит плоско-квадратные анионы и проявляет удивительную смесь ферро- и антиферромагниных свойств. Однако наибольшее внимание уделяется солям иона $[CuX_4]^{2-}$ [28]. В зависимости от катиона $[CuCl_4]^{2-}$ образует структуры от плоско-квадратной до почти тетраэдрической (с. 255). Первые обычно зеленые, а вторые — оранжевые. Комплекс $(NH_4)_2[CuCl_4]$ часто приводится как пример плоской геометрии, однако наличие двух больших расстояний Cu–Cl, равных 0,279 нм (по сравнению с четырьмя расстояниями Cu–Cl 0,230 нм), делает более подходящим описание координации как 4 + 2. В соли катиона $[EtNH_3]^+$ большие расстояния Cu–Cl возрастают до 0,298 нм, однако наиболее ярким примером плоско-квадратного иона $[CuCl_4]^{2-}$ служит метадоновая соль, в которой пятый и шестой атомы хлора удалены от Cu^{II} на расстояние более 0,600 нм. Напротив, геометрия $Cs_2[CuX_4]$ (X = Cl, Br) и $[NMe_4]_2[CuCl_4]$ приближается к тетраэдрической. Оказалось, что эта геометрия сохраняется в водном растворе, поскольку электронные спектры обеих фаз одинаковы. В случае $[CuCl_4]^{2-}$ расстояния Cu–Cl близки к 0,223 нм. В несколько уплощенном (искажение Яна–Теллера) тетраэдре четыре угла Cl–Cu–Cl находятся в пределах 100–103°, а два других увеличены до 124° и 130°. Угловое искажение в $[CuBr_4]^{2-}$ практические такое же: четыре угла в пределах 100–102°, а два других — 126° и 130°.

Электронные спектры и магнитные свойства меди(II) [15, 29]

Поскольку конфигурацию d^9 можно рассматривать как обратную d^1, следует ожидать сравнительно простые спектры. И действительно, большинство соединений Cu^{II} имеют синюю или зеленую окраску благодаря широкой полосе поглощения в области 11000–16000 $см^{-1}$. Однако, как уже отмечалось, d^9-ион характеризуется сильными искажениями октаэдрической симметрии, поэтому полоса асимметрична и является результатом ряда переходов, которые очень трудно отнести однозначно. Можно ожидать, что основной терм ^2D свободного иона в кристаллическом поле расщепляется таким же образом, как терм ^5D иона d^4 (с. 363), и предполагать аналогичную интерпретацию спектров. К сожалению, в случае Cu^{II} это сделать сложнее из-за сильного перекрывания полос.

Основной терм T тетраэдрически координированного иона предполагает орбитальный вклад в

магнитный момент и, следовательно, значение μ будет выше, чем спиновое ($1{,}73\mu_B$). Однако основной терм *E* октаэдрически координированного иона также должен дать момент [$\mu_e = \mu_{спин}\ (1 - 2\lambda/\Delta)$] выше, чем $1{,}73\mu_B$, из-за «смешивания» возбужденного терма *T* с основным термом, а высокое значение λ (-850 см$^{-1}$) делает этот эффект существенным. На практике моменты магнитно разбавленных соединений находятся в пределах $1{,}9$–$2{,}2\mu_B$. При этом соединения, геометрия которых приближается к октаэдрической, имеют моменты ближе к нижнему пределу, а соединения с геометрией, приближающейся к тетраэдрической, имеют более высокие моменты. Однако эти измерения не могут использоваться для надежного определения геометрии без подтверждения другими методами.

Степень окисления I (d^{10})

Все катионы M^I в этой группе диамагнитны и, если не координированы легко поляризуемыми лигандами, бесцветны. В водных растворах ион Cu^I очень неустойчив и диспропорционирует ($2Cu^I \rightleftharpoons Cu^{II} + Cu(тв)$) в основном благодаря высокой теплоте гидратации двухзарядного иона (как уже было отмечено). При 25 °C константа равновесия ($K = [Cu^{II}][Cu^I]^{-2}$) велика [$(5{,}38 \pm 0{,}37) \cdot 10^5$], а рассчитанные стандартные потенциалы восстановления [30] равны:

$$E^\circ\ (Cu^+/Cu) = +0{,}5072\ В;$$

$$E^\circ\ (Cu^{2+}/Cu^+) = +0{,}1682\ В$$

Тем не менее Cu^I может быть стабилизирован в соединениях с очень низкой растворимостью или посредством комплексообразования с лигандами, имеющими π-акцепторные свойства. Его растворы в MeCN устойчивы, и электрохимическое окисление металла в этом растворителе служит удобным препаративным методом его получения. Обычная координационная геометрия — тетраэдрическая, как в комплексах $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Cu(py)_4]^+$ и $[Cu(L\text{–}L)_2]^+$ (L = bipy, phen), однако возможны более низкие КЧ, такие как 2 в линейном $[CuCl_2]^-$, образующемся при растворении CuCl в хлороводородной кислоте, и 3, как в $K[Cu(CN)_2]$, который в твердом состоянии содержит почти плоские треугольные группы $Cu(CN)_3$, связанные в полимерную цепочку (рис. 28.8). Дискретные плоские анионы $[Cu(CN)_3]^{2-}$ обнаружены в $Na_2[Cu(CN)_3] \cdot 3H_2O$. В $2[Cu(C_{25}H_{28}N_2S_2)Cl]^+[Cu_2Cl_4]^{2-}$ объемный катион, состоящий из макроцикла N_2S_2-типа и хлорид-иона, координированных с Cu^{II}, стабилизирует Cu^I-содержащий анион необычной неплоской формы [31] (рис. 28.9, *а*).

Полимеры и олигомеры образуют обширный класс комплексов Cu^I, в которых маловероятно образование связей M–M, поскольку Cu^I является d^{10}-ионом. Найдено множество структур, которые часто дают характерные спектры переноса заряда [32]. Обычны соединения состава $CuXL_n$ ($n = 0{,}5$, 1, 1,5 и 2). Идентифицировано много различных структур, включая кубаноподобные, открытые «ступеньки» («кресло»), лестничные (рис. 28.9, *б, в, г*), которые обусловливаются, помимо стехиометрии, природой лиганда L и галогенида [33]. Иодокупраты(I) образуют серию полимерных анионов, построенных из плоских групп $\{CuI_3\}$ или тетраэдрических групп $\{CuI_4\}$, и достигают высшей точки в соединении $(pyH)_{24}[Cu_{36}I_{56}]I_4$. Его крупный анион состоит из 36 тетраэдров $\{CuI_4\}$, объединенных двумя или тремя ребрами, и может быть представлен как фрагмент кубической плотнейшей упаковки из иодид-ионов, в которой атомы Cu^I занимают некоторые из тетраэдрических пустот [34].

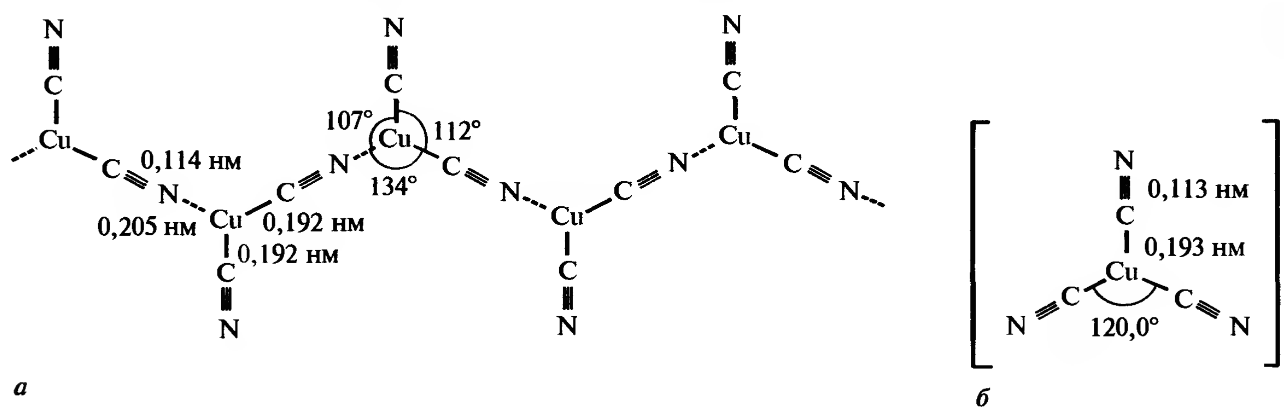


Рис. 28.8. Цепочка атомов Cu^I, соединенных мостиками CN с образованием спиралеобразного аниона $[Cu(CN)_2^-]_\infty$ в $KCu(CN)_2$ (*а*). Один из двух типов ионов $[Cu(CN)_3]^{2-}$ в $Na_2[Cu(CN)_3] \cdot 3H_2O$; в другом ионе Cu–C 0,195 нм и C–N 0,116 нм (*б*)

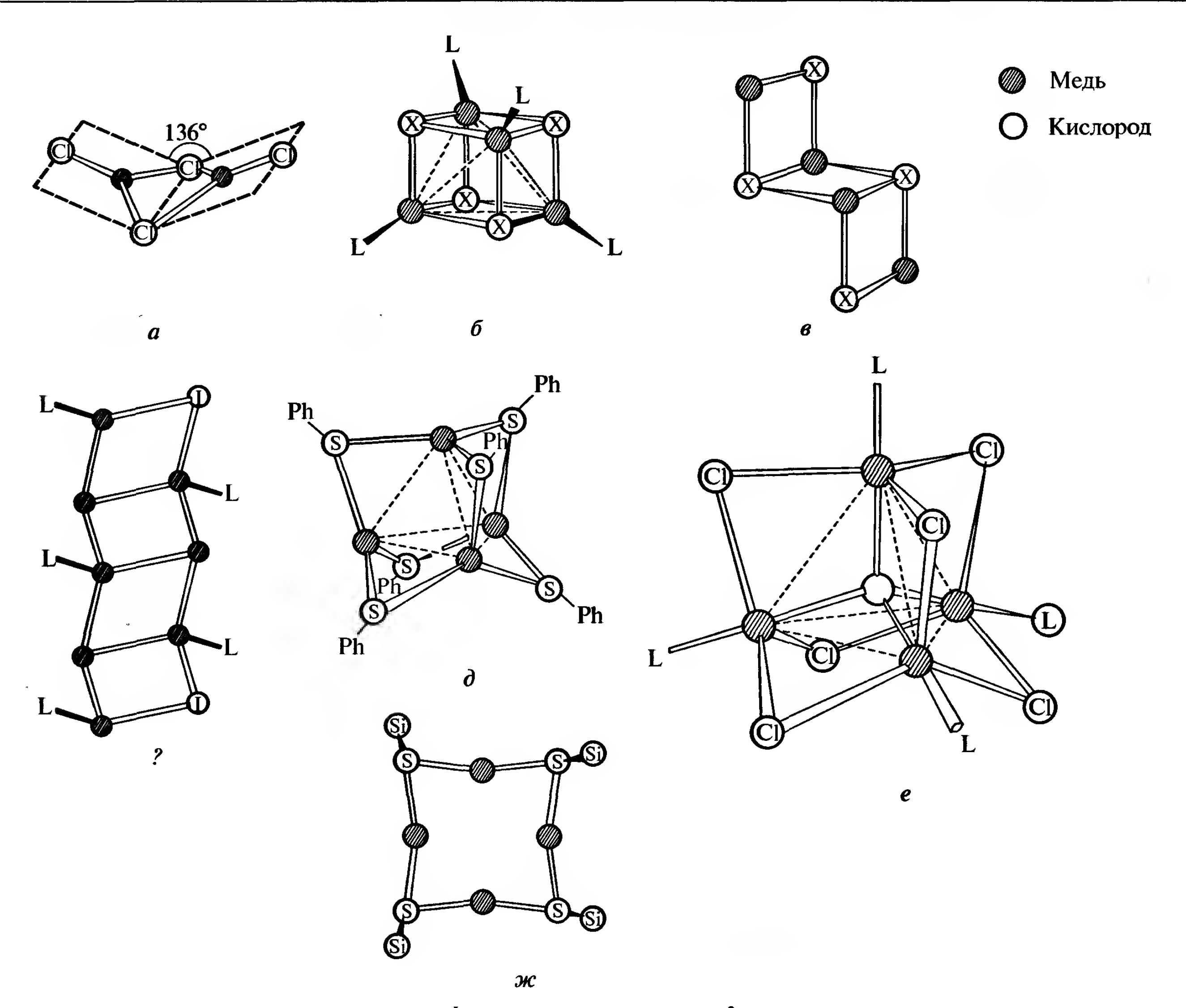


Рис. 28.9. Некоторые полимеры и олигомеры Cu^I: *а* — неплоский $[Cu_2Cl_4]^{2-}$; *б* — кубаноподобные комплексы $[CuXL]_4$ (X — галогенид, L — фосфин или арсин); *в* — «ступенчатые» комплексы $[CuXL]_4$ (X — галогенид, L — фосфин или арсин); *г* — протяженная лестничная структура в $[Cu(NC_5H_4\text{-}2\text{-}Me)I]_x$; *д* — $[Cu_4(SPh)_6]^{2-}$; *е* — $[Cu_4OCl_6L_4]$ (L = $OPPh_3$); *ж* — центральный фрагмент $[Bu^tO)_3SiSCu]_4$

В это стереохимическое разнообразие свой вклад вносят и S-донорные лиганды. Тетраэдры Cu_4 обнаружены в $[Cu_4(SPh)_6]^{2-}$ и $[Cu_4OCl_6(OPPh_3)_4]$, в то время как $[(Bu^tO)_3SiSCu]_4$ представляет [35] первый пример плоско-квадратного цикла Cu_4S_4 (рис. 28.9, *д, е, ж*).

Степень окисления +1 наиболее известна для серебра, образующего соли с большинством анионов. Нежелание Ag^I координироваться с кислородом приводит тому, что большинство из них нерастворимы в воды (за исключением нитрата, перхлората и фторида). Последние две соли относятся к немногим солям Ag^I, которые образуют гидраты. Их растворимости удивительно велики (5570 и 1800 г · $л^{-1}$ соответственно при 25 °С). В растворе присутствует гидратированный ион, для которого установлено координационное число 4 [36]. Однако, в отличие от Cu^I, Ag^I менее склонен образовывать тетраэдрические комплексы (КЧ 4), чем линейные (КЧ 2). Известно множество линейных комплексов с N-, P- и O-донорными лигандами, некоторые из них имеют большое практическое значение. Растворение AgCl в водном растворе аммиака вызвано образованием $[Ag(NH_3)_4]^+$. Образование $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ в процессе «фиксирования» в фотографии уже упоминалось (с. 510). Цианидная экстракция связана с образованием $[M(CN)_2]^-$ (M = Ag, Au) (в отличие от полимерного $[Cu(CN)_2]^-$, см. рис. 28.8). Сам AgCN является линейным полимером {Ag–C≡N→Ag–C≡N→}, однако AgSCN нелинеен, в основном из-за того, что sp^3-гибридизация атома серы порождает зигзагообразную структуру; кроме того, координация атома Ag^I также несколько отличается от линейной.

Ag–S 0,243 нм, C–N 0,118 нм, N–Ag 0,222 нм, ∠S–Ag–N 104°, ~165°

Из-за неспособности образовывать линейные комплексы хелатирующие лиганды склонны к формированию полимерных частиц. При этом могут появиться соединения с КЧ выше 2, например почти тетраэдрические дифосфиновый и диарсиновый комплексы $[Ag(L\text{–}L)_2]^+$ и почти плоский пятикоординационный $[Ag(quinquepyridine)][PF_6]$(quinquepyridine = 2,2′: 6′,2″ 6″,2‴: 6‴, 2⁗ = квинквепиридил) [37]. Координационное число 4 обнаружено также в тетрамерных фосфин- и арсингалогенидах $[AgXL]_4$, которые образуют «кубановую» и «ступенчатую» («кресло») формы, как и аналогичные соединения меди (см. рис. 28.9). Так, $[Ag(PPh_3)I]_4$ существует в обеих формах. Как и в случае Cu^I, сера и S-донорные лиганды образуют немало многоядерных комплексов. Соединение $[Ag_4(SCH_2C_6H_4CH_2S)_3]^{2-}$ содержит такую же тетраэдрическую центральную группировку $\{M_4S_6\}$ [38], как и $[Cu(SPh)_6]^{2-}$ (см. рис. 28.9, *д*), а в темно-красном $Na_2[Ag_6S_4]$ атомы металла расположены октаэдрически [39]. Циклогексантиолатокомплекс $[Ag(SC_6H_{11})]_{12}$ и $(PPh_3)_4[AgSBu^t]_{14}$ [40] состоят соответственно из 24- и 28-членных гофрированных циклов из чередующихся атомов серебра и серы.

Подобно Ag^I, Au^I также легко образует линейные комплексы (КЧ 2), например $[AuX_2]^-$ (X = Cl, Br, I) [41], а также технологически важный комплекс $[Au(CN)_2]^-$. Однако оно более чувствительно к окислению и диспропорционированию до Au^{III} и Au^0, в итоге все его бинарные соединения, кроме AuCN, неустойчивы по отношению к воде. Золото относится к классу *b* или «мягким» металлам, предпочитающим тяжелые донорные атомы P, As и S. Устойчивые линейные комплексы получаются при восстановлении Au^{III} третичными аминами в этаноле:

$$[AuCl_4]^- \xrightarrow{PR_3/EtOH} [Au(PR_3)Cl]$$

Лиганд Cl может быть замещен другими галогенид- и псевдогалогенид-ионами путем обменных реакций. Треугольная координация найдена в фосфиновых комплексах состава $[AuL_2X]$. Координационное число 4, хотя и возможно, но встречается редко. Диарсин образует почти тетраэдрический комплекс $[Au(diars)_2]^+$. Однако по еще не известным причинам бесцветные комплексы $[AuL_4]^+[BPh_4]^-$ с монодентатными фосфинами не имеют правильной тетраэдрической геометрии.

Комплексы с дитиокарбаматами содержат линейный фрагмент S–Au–S, но являются димерными; расстояние Au–Au равно 0,276 нм и сравнимо с 0,288 нм в металле и 0,250 нм в газообразном Au_2, что говорит о связывании металл–металл[1)].

R_2N–C(S–Au–S)$_2$C–NR_2, Au–Au 0,276 нм

При термическом нанесении золотых покрытий на керамику и стекло используются краски, содержащие хлорокомплексы Au^{III} и серосодержащие смолы, растворенные в органическом растворителе. По-видимому, полимерные частицы делают золото растворимым.

Кластерные соединения золота [42–44]

Полимерные комплексы, подобные тем, которые образуют медь и серебро, для золота не обнаружены. Вместо этого восстановлением фосфингалогенидов золота (обычно борогидридом натрия) можно получить ряд разнообразно окрашенных кластерных соединений, в которых золото имеет среднюю степень окисления <1 и присутствуют связи М–М. Желтый $[Au_6\{P(C_6H_4\text{-}4\text{-}Me)_3\}_6]^{2+}$ представляет собой октаэдр из шести атомов золота, к каждому из которых присоединен фосфин. Красный $[Au_8(PPh_3)_8]^{2+}$ можно считать центрированным шестиугольником из атомов золота, имеющим форму кресла; восьмой атом золота расположен над креслом. При этом к каждому атому золота присоединен фосфин (рис. 28.10, *а*). Известны кластеры, в которых дополнительные атомы золота присоединены к креслу, в большей или меньшей степени образуя сферу (на рис. 28.10, *в* изображен $[Au_{11}\{P(C_6H_4\text{-}4\text{-}F)_3\}_7I_3]$, в котором центральный атом золота не связан с лигандом) и давая в конце концов центрированный икосаэдр, как в темно-красном $[Au_{13}(PMe_2Ph)_{10}Cl_2]^{3+}$ (рис 28.10, *г*). Другой ряд кластеров демонстрирует формы рихтовального (пра́вильного) молота, кольца или тора, как в красно-коричневом $[Au_8(PPh_3)_7]^{2+}$ и зеленом $[Au_9\{P(C_6H_4\text{-}4\text{-}Me)_3\}_8]^{3+}$ (рис. 28.10, *б*). Последняя серия характеризуется более низким числом электронов, что отражает меньшее участие *p*-орбиталей в образование связей М–М и, следовательно, мень-

[1)] Устойчивость 6*s*-орбитали золота, уже упомянутая на с. 503, позволяет ей участвовать во взаимодействиях М–М. Это облегчает связывание М–М в соединениях Au^I, чего иначе трудно ожидать для d^{10}-ионов, и существенно усиливает это связывание, если степень окисления золота менее 1.

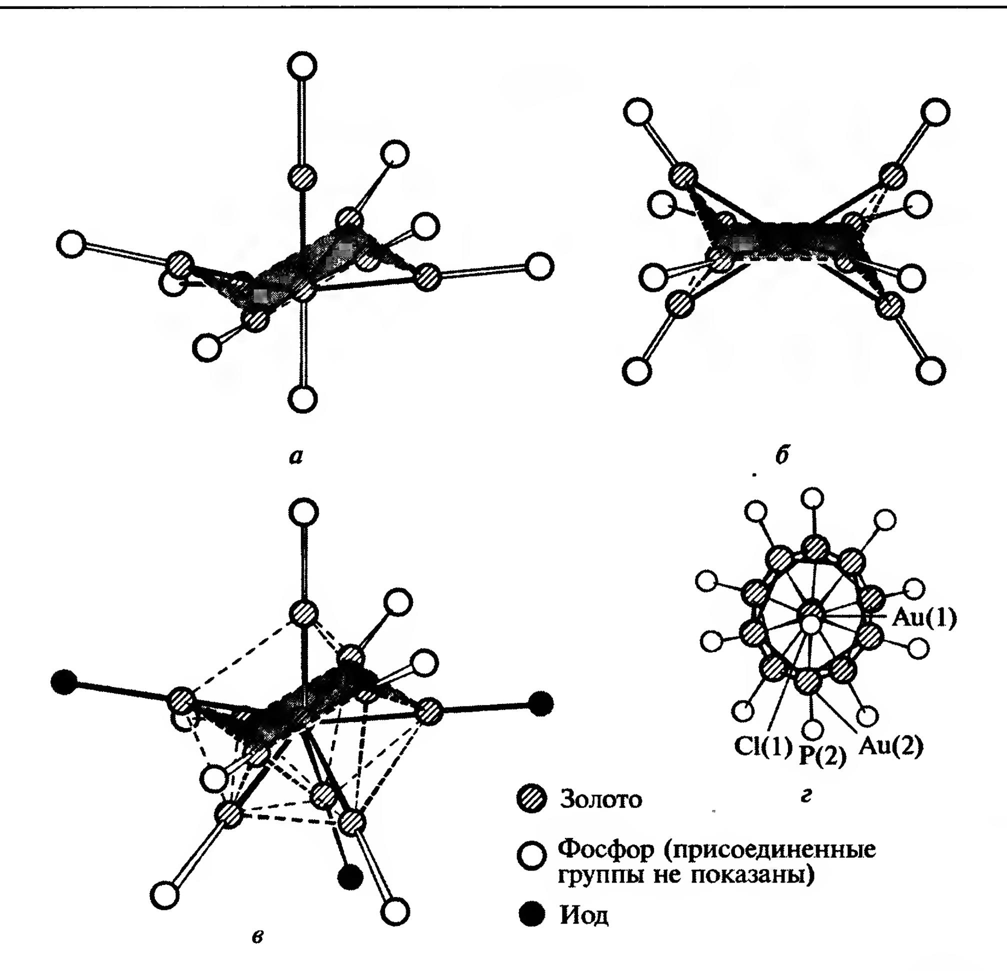


Рис. 28.10. Некоторые кластерные соединения золота. Отметим, что в этих структурах повторяется центрированный шестиугольник из атомов золота в форме кресла, который выделен серым цветом на рис. *а*, *б* и *в*: *а* — $[Au_8(PPh_3)_8]^{2+}$; *б* — $[Au_9\{P(C_6H_4\text{-}4\text{-}Me)_3\}_8]^{3+}$; *в* — $[Au_{11}\{P(C_6H_4\text{-}4\text{-}F)_3\}_7I_3]$; *г* — $[Au_{13}(PMe_2Ph)_{10}Cl_2]^{3+}$. На рис. *г* 12-й икосаэдрический и 13-й (центральный) атомы золота закрыты атомом Au(1)

шее тангенциальное скелетное связывание (ср. с платиной, с. 492). Это соответствует наблюдению, что только кластеры с икосаэдрической структурой (стабилизированные тангенциальным и радиальным скелетным связыванием) являются стереохимически жесткими во временном масштабе ЯМР при комнатной температуре [42].

Гетероядерные кластеры [44], включающие атомы других переходных металлов, можно получить общим методом, используя реакцию $AuPR_3$ с карбонильным анионом соответствующего металла. Синтезированы «кластеры кластеров» золота–серебра, металлическая решетка которых основана на икосаэдрах, объединенных вершинами. Основной единицей является икосаэдр $\{Au_7Ag_6\}$ с атомом золота в центре [43]. Самый большой из них — $[Au_{22}Ag_{24}(PPh_3)_{12}Cl_{10}]$, состоящий из четырех икосаэдров $\{Au_7Ag_6\}$, расположенных тетраэдрически и объединенных шестью вершинами. Впечатляющий красно-коричневый комплекс $[Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6]$ получен восстановлением $Au(PPh_3)Cl$ с помощью B_2H_6. Его, вероятно, лучше всего рассматривать как кубооктаэдрический фрагмент плотнейшей упаковки атомов золота. Методом обмена лигандов из него можно получить растворимый в воде $[Au_{55}(Ph_2PC_6H_4SO_3Na\cdot 2H_2O)_{12}Cl_6]$ [45].

28.3.6. Биохимия меди [46, 47]

Металлические медь и серебро обладают антибактериальными свойствами[1)], а тиоловые комплексы Au^I все в большей степени используются при лечении ревматоидных артритов, однако в этой группе металлов лишь медь имеет биологическое значение для поддержания жизни. Она широко распространена в растительном и животном мире. Ее окислительно-восстановительные реакции важны в различных окислительных процессах. Организм взрослого человека содержит ~100 мг меди, в основ-

[1)] Это бессознательно использовалось в Древней Персии, где по закону питьевая вода должна была храниться в блестящих медных сосудах.

ном связанной с белками; из переходных элементов выше содержание только железа и цинка. Ежедневная потребность составляет ~3–5 мг. Дефицит меди проявляется в анемии, а врожденная неспособность выводить медь, что приводит к ее накоплению, — в болезни Уилсона. Присутствие меди, наряду с гемом, в цитохром-*с*-оксидазе, участвующей в переносе электрона, уже упоминалось (с. 429).

Хотя полных структурных данных немного, путем создания синтетических моделей был достигнут существенный прогресс в понимании механизма действия медьсодержащих белков [48]. Биологически активные медьсодержащие центры можно разделить на три основных типа.

Тип 1: «голубая» мономерная медь с сильно искаженной координацией «3 + 1» с двумя N- и двумя S-донорами. Очевидно, она является промежуточной между плоско-квадратной 4N-координацией, предпочитаемой Cu^{II}, и тетраэдрической 4S-координацией, предпочитаемой Cu^{I}, с некоторой степенью подвижности, способствующей переходам Cu^{II}/Cu^{I}. Этот тип центров характеризуется интенсивным голубым цветом вследствие сильного поглощения при 600 нм за счет перехода с переносом заряда $S \rightarrow Cu^{II}$.

Тип 2: «нормальная» мономерная Cu^{II} в практически плоско-квадратном окружении с дополнительными очень слабыми тетрагональными взаимодействиями, дающая нормальный спектр ЭПР.

Тип 3: пара атомов Cu^{I}, расположенные на расстоянии 0,360 нм и присоединенные к белку через гистидиновые остатки. Они отвечают за перенос O_2 посредством обратимой реакции $2Cu^{I} \overset{O_2}{\rightleftharpoons} Cu^{II}(\mu\text{-}O_2)Cu^{II}$. До сих пор не ясно, как связан O_2: по типу η^1:η^1 в виде линейного мостика Cu–O–O–Cu или по типу η^2:η^2 (т.е. O–O перпендикулярна к оси Cu–Cu). Медь неактивна в спектрах ЭПР: Cu^{I} из-за ее d^{10}-конфигурации, а Cu^{II} из-за сильного антиферромагнитного взаимодействия между двумя атомами, что делает их диамагнитными.

Предполагается существование еще одного класса медных центров *типа 4*. Они состоят из трех атомов Cu^{II}, два из которых, находящиеся на расстоянии всего 0,340 нм, сильно взаимодействуют. Третий атом меди дополняет равнобедренный треугольник, находясь на расстоянии 0,390–0,400 нм от каждого из первых двух, и является «нормальным».

У большого числа моллюсков кислород переносит не гемоглобин, а гемоцианин. Эти белки с молекулярной массой порядка 10^6 построены из различного числа субъединиц, каждая из которых содержит пару медных центров типа 3. Обнаружена ограниченная кооперативность (с. 427), однако механизм до сих пор не ясен. «Голубые белки» [49] лакказа и аскорбат-оксидаза найдены во многих растениях, где они участвуют в окислении фенолов, аминов и аскорбата с помощью O_2. Они содержат медь типа 1, которая дает им окраску и название, а также тример типа 4, которые все вместе образуют очень сильно искаженный тетраэдр из четырех атомов меди. Показано, что происходит одноэлектронный перенос посредством пар Cu^{II}/Cu^{I}, однако механизм восстановления O_2 далеко не ясен. Церулоплазмин, который найден в организмах всех млекопитающих, также относится к голубым белкам. Он участвует в переносе и хранении меди, а также в процессах окисления. Дефицит этого белка вызывает болезнь Уилсона.

Еще одна оксидаза (но не голубая) — галактозооксидаза — найдена в грибах, где она катализирует окисление группы $-CH_2OH$ галактозы до $-CHO$, одновременно восстанавливая O_2 до H_2O_2. Она имеет молекулярную массу 68 000 и содержит один атом меди типа 2, ее считали ответственной за двухэлектронное восстановление O_2 посредством пары Cu^{III}/Cu^{I}. Однако спектроскопические данные опровергли это. Координация меди двумя гистидиновыми атомами азота, двумя тирозиновыми атомами кислорода и ацетатным атомом кислорода квадратно-пирамидальная. В настоящее время полагают, что более прочно связанный тирозиновый остаток подвергается одноэлектронному окислительно-восстановительному переходу одновременно с парой Cu^{II}/Cu^{I}, что обеспечивает требуемый двухэлектронный переход.

Цитохром-*с*-оксидаза содержит два или, возможно, три атома меди, которые обозначают Cu_A и Cu_B, так как они не подпадают под обычную классификацию. Первый (возможно, димер) расположен снаружи митохондриальной мембраны, а второй связан с атомом железа внутри мембраны. Оба способны к переносу электрона, однако детали процесса до сих пор не ясны.

28.3.7. Металлоорганические соединения [50]

Металлы этой группы не образуют нейтральных бинарных карбонилов при нормальной температуре[1)], однако медь и золото дают неустойчивые

[1)] Некоторые соединения, например $M(CO)_3$, $M_2(CO)_6$, $M(CO)_2$ и $M(CO)$, получены конденсацией паров меди или серебра и CO при температурах 6–15 K. Так, комплекс $[Ag(CO)_3]$ — зеленый, плоский и парамагнитный. Выше 25–30 K он, очевидно, димеризуется, возможно, за счет образования связей Ag–Ag, см. [D. McIntosh, G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3167–3175 (1976)] и ссылки из этой статьи.

карбонилгалогениды [M(CO)Cl]. Эти бесцветные соединения можно получить пропусканием CO над MCl или, в случае меди (соединение золота очень чувствительно к влаге), барботированием CO через раствор CuCl в концентрированной соляной кислоте или водном растворе NH_3. Последние реакции на практике можно использовать для определения содержания CO в газах. Карбонил серебра $[Ag(CO)][B(OTeF_5)_4]$ получен смешиванием $AgOTeF_5$ и $B(OTeF_5)_3$ в атмосфере CO [51]. Слабость связи Ag–C подтверждается тем фактом, что частота валентных колебаний CO (2204 $см^{-1}$) является самой высокой для карбонилов металлов. Комплексы типа [MLX], многие из которых полимерны, получены для Cu^I и Ag^I со многими олефинами (алкенами) и ацетиленами (алкинами) в отсутствие воды или в растворе. Они обычно довольно лабильны, часто разлагаются в ходе выделения. Комплексы серебра привлекают наибольшее внимание. Было найдено, что связи серебро–олефин термодинамически менее прочные, чем, например, соответствующие связи платина–олефин. Поскольку первые связи несколько асимметричны, кажется вероятным, что π-связывание для элементов 11-й группы слабее. Золото также образует комплексы с олефинами, однако не так легко, как серебро, и только с олефинами, имеющими высокую молекулярную массу.

Каждый из M^I может образовывать σ-связи M–C. Простые алкилы и арилы Ag^I менее устойчивы, чем соединения Cu^I, а для Au^I они не выделены. Алкилы и арилы меди [52] получены действием LiR или реактива Гриньяра на галогенид Cu^I:

$$CuX + LiR \longrightarrow CuR + LiX$$

$$CuX + RMgX \longrightarrow CuR + MgX_2$$

Желтое полимерное твердое соединение CuMe взрывается при высушивании на воздухе, а белый и также полимерный CuPh, хотя и более устойчив, но чувствителен к действию воздуха и воды. Гораздо большая стабильность достигается в σ-пентадиенильном комплексе $[Cu(\eta^1\text{-}C_5H_5)(PEt_3)]$, полученном реакцией C_5H_6, CuO и PEt_3 в петролейном эфире. Известно также аналогичное соединение Au^I — $[Au(\eta^1\text{-}C_5H_4Me)(PEt_3)]$. Алкилы Au^I можно получить, как и аналогичные соединения меди, но только в присутствии соответствующего лиганда, например:

$$[Au(PEt_3)X] + LiR \longrightarrow [Au(PEt_3)R] + LiX$$

Эти бесцветные твердые вещества построены из линейных мономеров. Известно несколько анионных алкилов Au^I, из которых можно упомянуть $[N(PPh_3)_2]^+[Au(acac)_2]^-$ [53]. В нем с атомом металла соединен центральный атом углерода лиганда $HC(COMe)_2$.

Алкильные производные Au^{III} были открыты Попом и Гибсоном в 1907 г. Они включают некоторые из наиболее известных и устойчивых органических соединений элементов данной группы. Эти соединения следует отметить особо, так как для них не требуется стабилизирующее присутствие π-связывающего лиганда. Они относятся к трем типам:

AuR_3 (устойчивы, если вообще существуют, только в эфире ниже –35 °C);

AuR_2X (намного более устойчивы); X — анионный лиганд, особенно Br;

$AuRX_2$ (неустойчивы, охарактеризованы только дибромиды).

Соответствующие арильные производные более редки и неустойчивы. Так, $AuMe_3$ разлагается выше –35 °C, но стабилизируется в $[AuMe_3(PPh_3)]$, а $AuPh_3$ неизвестен.

Галогениды диалкилзолота(III) обычно получают из трибромида и реактива Гриньяра:

$$AuBr_3 + 2RMgBr \longrightarrow AuR_2Br + 2MgBr_2$$

Реакциями обмена с соответствующими солями серебра можно ввести многие другие анионы:

$$AuR_2Br + AgX \longrightarrow AuR_2X + AgBr$$

Во всех случаях, где были определены структуры, Au^{III} имеет плоско-квадратную координацию и, если для этого необходимо, полимеризуется. Например, галогениды димерны, а с цианидами, которые образуют линейные, а не изогнутые мостики, получаются тетрамеры:

Литература

1 R.F. Tylecote, *History of Metallurgy*, The Metals Society, London, 1976, 182 pp.
2 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Interscience, New York; Cu: Vol. 7, 1993, pp. 505–520; Ag, Vol. 22, 1997, pp. 163–195; Au: Vol. 12, 1994, pp. 738–767.
3 J. Marsden, I. House, *The Chemistry of Gold Extraction*, Ellis Horwood, Chichester, 1992, 597 pp.
4 Y. Nakao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 426–427 (1992).
5 P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 276–281 (1979).
6 T.P. Dirkse, *Copper, Silver, Gold and Zinc, Cadmium, Mercury Oxides and Hydroxides*, Pergamon, Oxford, 1986, 380 pp.
7 B. Standke, M. Jansen, Angew. *Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 77–78 (1986).
7a J.A. Tossell, D.J. Vaughan, *Inorg. Chem.*, **20**, 3333–3340 (1981).
8 C.N.R. Rao (ed.), *Chemistry of high Temperature Superconductors*, World Scientific, Singapore, 1991, 520 pp.
9 J.T.S. Irvine, Superconducting Materials, Chap. 11, pp. 275–301 in D. Thompson (ed.), *Insights into Speciality Inorganic Chemicals*, R. S. C., Cambridge, 1995.
10 *Chem. in Brit.*, **30**, 722–748 (1994) (серия статей о сверхпроводимости).
11 J.G. Bendorz, K.A. Müller, *Z. Phys.*, B, **64**, 189–193 (1986).
12 M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908–910 (1987).
13 J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schriffer, *Phys. Rev.*, **106**, 162–164 (1957).
14 D. Schröder, J. Hrušak, I.C. Tornieporth-Oetting, T.M. Klapötke, H. Schwartz, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **33**, 212–214 (1994).
15 B.J. Hathaway, Copper, Chap. 53, pp. 533–774; R.J. Lancashire, Silver, Chap. 54, pp. 775–859; R.J. Puddephatt, Gold, Chap. 55, pp. 861–923 in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford, 1987.
16 H. Schmidbaur, K.C. Dash, *Adv. Inorg. Chem.*, **25**, 239–266 (1982) (о золоте в степенях окисления выше III).
17 J. Vicente, M.T. Chicote, M.D. Bermudez, P.G. Jones, C. Fittschen, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 2361–2366 (1986).
18 S. Elmroth, L.H. Skibsted, L.I. Elding, *Inorg. Chem.*, **28**, 2703–2710 (1989).
19 C.C. Addison, B.J. Hathaway, *J. Chem. Soc.*, 3099–3106 (1958).
20 M. Atanasov, M.A. Hitchman, R. Hoppe, K.S. Murray, B. Moubaraki, D. Reinen, H. Stratemeier, *Inorg. Chem.*, 32, 3397–401 (1993).
21 M. Gerloch, *Inorg. Chem.*, **20**, 638–640 (1981).
22 Z.-M. Liu, Z.-H. Jiang, D.-H. Liao, G.-L. Wang, X.-K. Yao, H.-G. Wang, *Polyhedron*, **10**, 101–102 (1991).
23 M. Kato, Y. Muto, Coord. *Chem. Revs.*, **92**, 45–83 (1988).
24 B.N. Figgis, R.L. Martin, *J. Chem. Soc.*, 3837–3846 (1956).
25 X.-M. Chen, T. C.W. Mak, *Polyhedron*, **10**, 273–276 (1991).
26 W.J.A. Maaskant, *Struct. & Bond.*, **83**, 55–87 (1995).
27 L.P. Battaglia, A.B. Corradi, U. Geiser, R.D. Willett, A. Motori, F. Sandrolini, L. Antolini, T. Manfredini, L. Menabue, G.C. Pellacani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 265–271 (1988) (и ссылки из этой статьи).
28 C.L. Boutchard, M.A. Hitchman, B.W. Skelton, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, **48**, 771–781 (1995).
29 Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. В 2-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 2, 1987, с. 201-216.
30 L. Cravatta, D. Ferri, R. Palombari, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 593–598 (1980).
31 L. Escriche, N. Lucena, J. Casabo, F. Teixidor, R. Kivekäs and R. Sillapää, *Polyhedron*, **14**, 649–654 (1995).
32 M. Melnik, L. Macaskova, C.E. Holloway, *Coord. Chem. Revs.*, **126**, 71–92 (1993).
33 B. Skelton, A.F. Waters, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, **44**, 1207–1215 (1991).
34 H. Hartl, J. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 569–570 (1986).
35 B. Becker, W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, *Polyhedron*, **9**, 1659–1666 (1990).
36 J. Texter, J.S. Hastrelter, J.L. Hall, *J. Phys. Chem.*, **87**, 4960–4963 (1983). См. также *Acta Chem. Scand.*, **A38**, 437–451 (1984).
37 E.C. Constable, M. G.B. Drew, G. Forsyth, M.D. Ward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1450–1451 (1988).
38 G. Henkel, P. Betz and B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 145–146 (1987).
39 J. Huster, B. Bonsmann, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 70–72 (1993).
40 I. Dance, L. Fitzpatrick, M. Scudder, D. Craig, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 17–18 (1984).
41 P. Braunstein, A. Müller, H. Bögge, *Inorg. Chem.*, **25**, 2104–2106 (1986).
42 D.M.P. Mingos, pp. 189–197 in A.J. Welch, S.K. Chapman (eds.), *The Chemistry of the Copper and Zinc Triads*, R. S. C., Cambridge, 1993.
43 B.K. Teo, H. Zhang and X. Shi. Ibid, pp. 211–234.
44 D.M.P. Mingos, M.J. Watson, *Adv. Inorg. Chem.*, **39**, 327–399 (1992).
45 G. Schmid, N. Klein, L. Korste, U. Kreibig, D. Schönauer, *Polyhedron*, **7**, 605–608 (1988).
46 K.D. Karlin, Z. Tyeklar (eds.), *Bioinorganic Chemistry of Copper*, Chapman & Hall, New York, 1993, 506 pp.
47 W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, Chichester, 1994, pp. 187–214.
48 N. Kitajima, *Adv. Inorg. Chem.*, **39**, 1–77 (1992).
49 A.G. Sykes, *Adv. Inorg. Chem.*, **36**, 377–408 (1991).
50 F.P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*, Plenum Press, New York, 1990, 757 pp.
51 P.K. Hurlburt, O.P. Anderson, S.H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6277–6278 (1991).
52 P.P. Power, *Prog. Inorg. Chem.*, **39**, 75–112 (1991).
53 J. Vicente, M.-T. Chicote, I. Saura-Llamas, M.-C. Lagunas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 915–916 (1992).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	**30 Zn**	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	**48 Cd**	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	**80 Hg**	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

29 Цинк, кадмий и ртуть

29.1. Введение

Восстановление ZnO древесным углем требует температуры не менее 1000 °С. Поскольку металл при этой температуре находится в газообразном состоянии и легко окисляется, его выделение требует некоторого способа конденсации и удаления воздуха, что впервые удалось достичь в Индии в XIII в. Затем это искусство перешло в Китай, где цинковые монеты использовались в годы правления династии Минь (1368–1644 гг.). Получение сплавов цинка плавлением смешанных руд не требует выделения самого цинка и достигается проще. Небольшие количества цинка, присутствующие в образцах древнеегипетской меди, несомненно, просто отражают состав местных руд. Однако для выплавки палестинской латуни, датируемой 1400–1000 гг. до н.э. и содержащей ~23% цинка, должны были использовать преднамеренное смешения медных и цинковых руд. Латунь получали также римляне на Кипре и, позднее, в районе г. Кельн в Германии.

В средневековой Европе цинк не производили специально, хотя случайной конденсацией при производстве свинца, серебра и латуни получали его в небольших количествах. Начиная примерно с 1605 г., его импортировала Восточно-Индийская Компания из Китая. Английская цинковая промышленность зародилась в районе Бристоля в начале XVIII в., и ее продукция быстро проникла в Силезию и Бельгию. Происхождение названия элемента неясно, однако кажется правдоподобным, что оно произведено от немецкого *Zinke* — острие или зуб, благодаря внешнему виду металла.

Ртуть из ее руды (киновари) получается проще. Ее использовали в Средиземноморье для выделения металлов амальгамированием уже за 500 лет до н.э., а возможно, даже ранее. Киноварь HgS широко использовалась в Древнем мире в качестве пигмента (вермильон). Более тысячи лет, вплоть до 1500 г., алхимики считали этот металл ключом к превращению обычных металлов в золото и использовали амальгамы для золочения и имитирования золота и серебра. Благодаря своей подвижности, по-английски ртуть (mercury) была названа в честь посланника богов в римской мифологии, а символ Hg производится от латинского *hydrargyrum* — жидкое серебро.

Кадмий появился намного позднее. В 1817 г. Ф. Штромейер в Геттингене заметил, что образец минерала (сейчас известного как смитсонит), используемого в ближайшей плавильне, был желтым, а не белым. Окраска не была вызвана железом, так как было показано его отсутствие, а появилась благодаря новому элементу; он был назван в честь цинковой руды, в которой он был найден (греческое καδμεια — кадмиевая земля, древнее название оксидно-карбонатных руд цинка).

29.2. Элементы

29.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Цинк ($7{,}6 \cdot 10^{-3}$% в земной коре) распространен примерно так же, как рубидий ($7{,}8 \cdot 10^{-3}$%), и чуть больше, чем медь ($6{,}8 \cdot 10^{-3}$%). Кадмий ($1{,}6 \cdot 10^{-5}$%) близок по распространенности к сурьме ($2 \cdot 10^{-5}$%) и в два раза более распространен, чем ртуть ($8 \cdot 10^{-6}$%), которая, в свою очередь, близка к серебру ($8 \cdot 10^{-6}$%) и селену ($5 \cdot 10^{-6}$%). Эти элементы относятся к халькофилам (с. 8). Поэтому в восстановительной атмосфере, которая преобладала во время затвердевания земной коры, они выделились в суль-

фидной фазе, и их важнейшие руды относятся к сульфидам. Впоследствии по мере разрушения горных пород цинк выщелачивался и осаждался в виде карбонатов, силикатов или фосфатов.

Основные руды цинка — ZnS (известный как цинковая обманка в Европе и сфалерит в США) и $ZnCO_3$ (каламин в Европе, смитсонит в США[1]). Крупные месторождения расположены в Канаде, США и Австралии. К менее важным рудам относятся гемиморфит $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ и франклинит $(Zn,Fe)O \cdot Fe_2O_3$. Кадмий обнаружен в виде гринокита CdS, однако его единственным промышленно значимым источником являются руды цинка, где он содержится в количестве 0,2–0,4%. Киноварь HgS — единственно важная руда и источник ртути. Ее находят вдоль линий прежней вулканической активности. Наиболее знаменитое и крупное месторождение — Альмаден в Испании. Оно содержит 6–7% ртути и разрабатывается со времен Древнего Рима. Другие месторождения, обычно содержащие менее 1% ртути, находятся в бывшем Советском Союзе, Алжире, Мексике, Югославии и Италии.

29.2.2. Производство и использование металлов [1]

Выделение цинка, 90% которого добывают из сульфидных руд, требует обычного концентрирования руды физическими методами седиментации или флотации. Затем ее обжигают для образования оксидов. Получающийся SO_2 используют в производстве серной кислоты. Затем ZnO или перерабатывают электролитически, или выплавляют с коксом. В первом случае цинк выщелачивают из сырого ZnO разбавленной H_2SO_4. При этом цинковой пылью осаждают кадмий. Затем раствор $ZnSO_4$ подвергают электролизу. Метал (99,95%-ной чистоты) осаждается на алюминиевых катодах.

Для восстановления ZnO коксом используется множество плавильных процессов:

$$ZnO + C \longrightarrow Zn + CO$$

С этой целью ранее использовали комплекты нагреваемых снаружи горизонтальных модулей, процесс в целом был периодический. Затем они были заменены непрерывно действующими вертикальными модулями, в некоторых случаях с электрическим подогревом. К сожалению, эти процессы не были так же термически эффективны, как доменный процесс (с. 402), в котором сжигание топлива для нагрева проводится в той же камере, что и восстановление оксида. Неизбежная проблема в случае цинка заключается в том, что восстановление ZnO углеродом не протекает ниже температуры кипения цинка (этой проблемы нет для железа, меди или свинца), поэтому для конденсации паров необходимо последующее охлаждение. В присутствии продуктов сгорания происходит повторное окисление металла:

$$Zn + CO_2 \rightleftharpoons ZnO + CO$$

Данную проблему можно решить, опрыскивая выходящие из печи пары цинка свинцом. Это приводит к охлаждению и растворению цинка так быстро, что его повторное окисление сводится к минимуму. Затем цинк выделяют в виде жидкости почти 99%-ной чистоты и дополнительно очищают вакуумной дистилляцией до чистоты 99,99%. Весь присутствующий кадмий в ходе дистилляции восстанавливается. Преимущество доменной печи состоит в том, что состав шихты не имеет принципиального значения, поэтому можно использовать смешанные руды цинка и свинца (ZnS и PbS часто находят вместе) для одновременного производства обоих металлов. Свинец при этом выпускают со дна печи.

Мировое производство цинка (1995 г.) составляет около 7 млн т в год. Из этого количества по 1 млн т производят Канада и Австралия и 800 тыс. т — Китай. Кадмий производится в значительно меньших количествах (~20 тыс. т в год), которые зависят от поставок цинка.

Цинк находит разнообразное применение; прежде всего (около 40%) в качестве антикоррозионного покрытия. Для получения такого покрытия используют различные способы: погружение в расплавленный цинк (оцинкование горячим способом), электролитическое осаждение, опрыскивание жидким металлом, нагревание с порошком цинка (шерардизация) и использование красок, содержащих цинковый порошок. Помимо латуней (медь плюс 20–50% цинка) для литья под давлением используется все большее число специальных сплавов цинка. Сейчас большая часть отливок под давлением изготавливается из этих сплавов. Оцинкованные материалы используют для изготовления кровли. Еще одна область применения — производство сухих батарей (см. дополнение 29.1), хотя в последние годы оно существенно сократилось.

---

[1] В честь Джеймса Смитсона, основателя Смитсоновского института в Вашингтоне. Каламином в США называют основный карбонат.

Дополнение 29.1. Сухие батареи

Портативные источники электроэнергии, если не необходимы, то во всяком случае очень удобны в современной жизни. Они основаны на компактных герметичных сухих батареях. Основные их типы перечислены ниже. Они содержат металлические цинк, никель, ртуть и кадмий, а также MnO_2.

а) *Марганцево-цинковый элемент*

Первая сухая батарея была запатентована в 1866 г. молодым французским инженером Ж. Лекланше. Положительный полюс представляет собой углерод, окруженный MnO_2 (с. 380), который находится в пористом сосуде. Отрицательным полюсом служит просто пруток цинка. Они расположены внутри стеклянного сосуда, заполненного электролитом — раствором хлорида аммония, смешанного с песком или опилками. Это является основой большинства обычных типов современных сухих элементов, в которых углеродный пруток (положительный полюс), окруженный пастой MnO_2, сажей и NH_4Cl, находится внутри цинкового кожуха, который одновременно является контейнером и отрицательным полюсом. Протекают следующие реакции:

отрицательный полюс: $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
электролит: $Zn^{2+} + 2NH_4Cl + 2OH^- \longrightarrow [ZnCl_2(NH_3)_2] + 2H_2O$
положительный полюс: $2MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2MnO(OH) + 2OH^-$
суммарная реакция: $Zn + 2NH_4Cl + 2MnO_2 \longrightarrow [ZnCl_2(NH_3)_2] + 2MnO(OH)$

б) *Ртутно-цинковый элемент*

Отрицательный полюс (спрессованный амальгамированный порошок цинка) и положительный полюс (оксид ртути(II) и графит) разделены абсорбентом, насыщенным электролитом (конц. KOH):

отрицательный полюс: $Zn + 2OH^- \longrightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$
положительный полюс: $HgO + H_2O + 2e^- \longrightarrow Hg + 2OH^-$
суммарная реакция: $Zn + HgO \longrightarrow Hg + ZnO$

в) *Щелочной марганцево-цинковый элемент*

По принципу действия он похож на тип (а), но по конструкции напоминает тип (б). Отрицательный полюс (порошок цинка в виде пасты с электролитом KOH) и положительный полюс (прессованный графит и MnO_2) разделены абсорбентом, насыщенным электролитом:

отрицательный полюс: $Zn + 2OH^- \longrightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$
положительный полюс: $2MnO_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow Mn_2O_3 + 2OH^-$
суммарная реакция: $Zn + 2MnO_2 \longrightarrow ZnO + Mn_2O_3$

г) *Никель-кадмиевый элемент*

В отличие от рассмотренных выше элементов, которые относятся к первичным источникам тока, он относится к вторичным (т.е. перезаряжаемым). Два полюса в незаряженном состоянии представляют собой гидроксиды никеля и кадмия соответственно. Они нанесены на микропористый никель, полученный спеканием, и разделены абсорбентом, пропитанным электролитом. При зарядке протекают реакции:

отрицательный полюс: $Cd(OH)_2 + 2e^- \longrightarrow Cd + 2OH^-$
положительный полюс: $Ni(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow NiO(OH) + 2H_2O + 2e^-$
суммарная реакция: $Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2 \longrightarrow NiO(OH) + Cd + H_2O$

При разрядке идут обратные реакции. Главной особенностью этого элемента является образование кислорода на положительном полюсе при зарядке в результате побочной реакции:

$$4OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$$

Он может мигрировать к отрицательному полюсу, где участвует в реакции:

$$O_2 + 2H_2O + 2Cd \longrightarrow 2Cd(OH)_2$$

Без этой быстрой миграции и рекомбинации ячейку нельзя было бы сделать герметичной.

Основные области применение кадмия — батареи (67%) и покрытия (7%). В виде соединений он используется в пигментах (CdS — 15%) и стабилизаторах, которые добавляют, например, в ПВХ для предотвращения разрушения под действием тепла и ультрафиолетового излучения (10%).

Ртуть выделяют относительно прямым способом. Самый примитивный метод заключается в простом нагревании киновари горящим хворостом, который является и топливом, и конденсирующим устройством: металлическая ртуть собирается в золе. Современные технологии, конечно, более тонкие, однако основной принцип тот же. После измельчения и концентрирования флотацией руду обжигают в потоке воздуха, а пары конденсируют:

$$HgS + O_2 \xrightarrow{600°C} Hg + SO_2$$

В случае особенно богатых руд используют другой способ — обжиг с железом или негашеной известью:

$$HgS + Fe \longrightarrow Hg + FeS$$

$$4HgS + CaO \longrightarrow 4Hg + 3CaS + CaSO_4$$

Продувание воздуха через горячий жидкий неочищенный металл способствует окислению следов таких металлов, как Fe, Cu, Zn и Pb, которые образуют легко удаляемый шлак. Дальнейшую очистку проводят перегонкой при пониженном давлении. Ежегодно используется ~4000 т ртути[1], однако только половина этого количества добывается, а вторая половина — результат вторичного использования и продажи запасов. Главный производитель первичной ртути — Испания. Некоторые другие страны, включая бывший Советский Союз, Китай и Алжир, также имеют возможности для производства ртути.

Использование ртути для выделения благородных металлов амальгамированием имеет долгую историю. Особенно широко этот метод использовался в Испании в XVI в., когда ее флот возил ртуть из Альмадена в Мексику и возвращался с серебром. Однако проблемы защиты окружающей среды привели к падению спроса и перепроизводству. Ртуть до сих пор используют для выделения золота и в процессе Кастнера–Кельнера для получения хлора и NaOH (т. 1, с. 78). Еще одна область применения — производство батарей. Ее используют также в уличных фонарях и выпрямителях переменного тока. Небольшое по масштабу применение в термометрах, барометрах и других измерительных приборах знакомо во многих лабораториях.

29.2.3. Свойства металлов

Некоторые из наиболее важных свойств металлов представлены в табл. 29.1. Поскольку каждый из элементов имеет по несколько природных изотопов, их атомные массы невозможно определить с высокой точностью.

Наиболее заметное отличие от других металлов проявляется в низких температурах плавления и кипения. Ртуть — единственный металл, жидкий при комнатной температуре. Цинк и кадмий — серебристые твердые вещества с голубоватым блеском на свежей поверхности. Ртуть проявляет еще одно уникальное свойство: это единственный элемент, кроме благородных газов, который в парах полностью одноатомный. В то же время заметное давление ее паров ($1{,}9 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., т.е. 0,25 Па при 25 °C) в сочетании с токсичностью требует осторожного обращения с этим металлом. Электрическое сопротивление жидкой ртути исключительно высокое для металла, что облегчает ее использование в качестве электрического стандарта (международный ом определяется как сопротивление 14,4521 г ртути в виде столба длиной 106,300 см и площадью 1 мм^2 при 0 °C и давлении 760 мм рт. ст.).

Структуры твердых веществ, хотя и основаны на типичной металлической гексагональной плотнейшей упаковке, существенно искажены. В случае цинка и кадмия искажение таково, что вместо 12 соседних атомов на равных расстояниях каждый атом имеет 6 ближайших соседей в плотноупакованном слое и по три соседних атома в каждом из ближайших слоев на расстояниях, больших на ~10%. В случае ртути (ромбоэдрической) искажение (вновь уникальное) обратное: атомы в плоскости удалены дальше примерно на 16%. Вследствие этого данные металлы имеют существенно меньшие плотности и низкую прочность на разрыв, чем их предшественники из 11-й группы. Эти факты можно объяснить устойчивостью *d*-электронов, которые здесь прочно связаны с ядром, поэтому в образовании металлической связи участвуют только внешние *s*-электроны, что приводит к ее ослаблению.

29.2.4. Химические свойства

Цинк и кадий быстро тускнеют во влажном воздухе, а при нагревании взаимодействуют с кислородом, серой, фосфором и галогенами. Ртуть тоже

[1] Ртуть продают в железных колбах, вмещающих 76 фунтов (около 35 кг) ртути. В этих единицах обычно и измеряют ее выработку.

Таблица 29.1. Некоторые свойства цинка, кадмия и ртути

Свойство		Zn	Cd	Hg
Атомный номер		30	48	80
Число природных изотопов		5	8[a]	7
Атомная масса		65,39(2)	112,411(8)	200,59(2)
Электронная конфигурация		$[Ar]3d^{10}4s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$[X]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Электроотрицательность		1,6	1,7	1,9
Металлический радиус (КЧ 12), нм		0,134	0,151	0,151
Эффективный ионный радиус, нм	II	0,074	0,095	0,102
	I	–	–	0,119
Энергия ионизации, $кДж \cdot моль^{-1}$	1-я	906,1	876,5	1007
	2-я	1733	1631	1809
	3-я	3831	3644	3300
$E°(M^{2+}/M)$, В		−0,7619	−0,4030	+0,8545
Т. пл., °С		419,5	320,8	−38,9
Т. кип., °С		907	765	357
$\Delta H_{пл}$, $кДж \cdot моль^{-1}$		7,28(±0,01)	6,4(±0,2)	2,30(±0,02)
$\Delta H_{исп}$, $кДж \cdot моль^{-1}$		114,2(±1,7)	100,0(±2,1)	59,1(±0,4)
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), $кДж \cdot моль^{-1}$		129,3(±2,9)	111,9(±2,1)	61,3
Плотность (25 °С), $г \cdot см^{-3}$		7,14	8,65	13,534(1)
Удельное электрическое сопротивление (20 °С), мкОм · см		5,8	7,5	95,8

[a] Период полураспада $(9,3\pm1,9)\cdot10^{15}$ лет для ^{115}Cd — самый большой из всех известных для β-излучателей; отметим, что это в 2 млн раз больше возраста Земли $(4,6\cdot10^9$ лет).

реагирует с этими веществами, кроме фосфора. Ее реакция с кислородом имела огромное практическое значение в ранних работах Дж. Пристли и А. Лавуазье (т. 1, с. 560). Реакция становится заметной при температуре около 350 °С, а выше 400 °С HgO вновь разлагается на простые вещества. Ни один из трех металлов не реагирует с водородом, углеродом или азотом.

Неокисляющие кислоты растворяют цинк и кадмий с выделением водорода. С кислотами-окислителями реакции более сложные. Азотная кислота, например, в зависимости от концентрации и температуры дает ряд оксидов азота. Ртуть не взаимодействует с неокисляющими кислотами, однако растворяется в концентрированной HNO_3 и горячей концентрированной H_2SO_4 с образованием солей Hg^{II} (наряду с оксидами азота и серы). Разбавленная HNO_3 медленно образует $Hg_2(NO_3)_2$. Цинк — единственный элемент группы, который растворяется в водных растворах щелочей с образованием таких ионов, как $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (цинкатов).

Все три элемента образуют сплавы со многими другими металлами. К сплавам цинка относятся латуни (с. 501), которые, как уже упоминалось, имеют большое практическое значение. Сплавы ртути известны как амальгамы. Некоторые из них, например амальгамы натрия и цинка, являются ценными восстановителями. В ряде случаев высокие теплоты образования и стехиометрические составы позволяют предположить образование химических соединений. Например, выделены и структурно охарактеризованы Na_5Hg_8 и Na_3Hg. Они состоят из «расширенной» плотнейшей упаковки атомов ртути (Hg–Hg > 0,500 нм), в которой атомами натрия заполнены соответственно все вакансии или все октаэдрические вакансии плюс $^5/_6$ тетраэдрических вакансий [2]. Из цезиевых амальгам получена CsHg. Показано [3], что она содержит изолированные плоско-квадратные кластеры Hg_4 (Hg–Hg ≈ 0,300 нм, а расстояние между кластерами равно 0,409 нм). Амальгамы легче образуются тяжелыми металлами, в то время как легкие металлы первого ряда переходных элементов (за исключением марганца и меди) нерастворимы в ртути. Именно поэтому для ее хранения используют железные колбы.

По химическим свойства цинк и кадмий весьма похожи, а ртуть несколько отличается. Два более легких элемента более электроположительны, что видно из значений электроотрицательности и электродных потенциалов (табл. 29.1), а ртуть имеет положительный электродный потенциал и сравни-

тельно инертна. За исключением металлического радиуса, все параметры показывают, что эффект лантанидного сжатия исчезает к этой группе. Соединения характеризуются d^{10}-конфигурацией и, за исключением производных иона Hg_2^{2+}, который формально содержит Hg^I, они образованы почти исключительно M^{II} (однако см. с. 534). Легкость, с которой удаляются s^2-электроны, и наличие более прочно удерживаемых *d*-электронов можно видеть из энергий ионизации. Сумма первой и второй в каждом случае меньше, чем для предшествующего элемента 11-й группы, а третья — значительно выше. При этом первые две энергии ионизации для ртути высоки (как и для золота). Возможно, это отражает слабое экранирование ядра заселенной 4*f*-оболочкой. В сочетании с малой энергией гидратации крупного катиона Hg^{II} этим обусловлено положительное значение ее электродного потенциала.

Благодаря устойчивости заполненной *d*-оболочки, эти элементы демонстрируют мало характерных свойств переходных элементов (с. 248), несмотря на их положение в *d*-блоке периодической системы. Так, цинк похож на элемент главной группы магний. Многие их соединения изоморфны, и цинк демонстрирует свойства металлов класса *a*, проявляющиеся в легкости комплексообразования с O-донорными лигандами. В то же время цинк более склонен, по сравнению с магнием, к образованию ковалентных соединений. Он напоминает переходные элементы тем, что образует устойчивые комплексы не только с O-донорными лигандами, но и с N- и S-донорными лигандами, галогенид-ионами и CN^- (см. с. 536). Как было упомянуто выше, кадмий весьма похож на цинк. Его можно считать пограничным между классами *a* и *b*. Ртуть, однако, несомненно, относится к классу *b*: она значительно более склонна к образованию ковалентных связей и предпочитает N-, P- и S-донорные лиганды; с ними Hg^{II} образует комплексы, которые по устойчивости редко уступают комплексам других двухзарядных катионов. Соединения ионов M^{II} этой группы диамагнитные. Для Zn^{II} они, как и для Mg^{II}, бесцветны. Напротив, многие соединения Hg^{II} и некоторые соединения Cd^{II} ярко окрашены благодаря большей легкости переноса заряда от лиганда к более поляризуемым катионам. Усиление поляризации и ковалентного характера соединений в последовательности $Mg^{II} < Zn^{II} < Cd^{II} < Hg^{II}$ отражает уменьшение экранирования ядра и соответственно усиление искажения в ряду заполненная *p*-оболочка < заполненная *d*-оболочка < заполненная *f*-оболочка.

Дальнейшее проявление этих закономерностей — увеличение устойчивости σ-связанных алкилов и арилов при движении вниз по группе (с. 540). Соединения цинка и кадмия химически активны и неустойчивы по отношению к воздуху и воде, а соединения ртути устойчивы к ним. (Связь Hg–C не очень прочная, но конкурирующая связь Hg–O еще слабее.) Однако ионы M^{II} не образуют π-комплексы с CO, NO или олефинами (алкенами). Это, несомненно, связано с устойчивостью d^{10}-конфигурации и вытекающей отсюда неспособностью предоставить электроны для «обратного связывания». Подобным образом их цианиды предположительно стабильны за счет σ-, а не π-связывания. Заполненная *d*-оболочка также препятствует π-акцептированию, поэтому комплексы с циклопентадиенил-ионами (хорошими π-донорами) содержат σ-, а не π-связи.

Варианты координационной геометрии, найденные для ионов M^{II}, представлены в табл. 29.2. Поскольку d^{10}-конфигурация не стабилизируется кристаллическим полем, стереохимия конкретных соединений зависит от размеров и поляризующей способности катиона M^{II} и стерических требований лигандов. Так, Zn^{II} и Cd^{II} предпочительно образуют тетраэдрические комплексы (КЧ 4), при этом более крупный Cd^{II} образует октаэдрические комплексы (КЧ 6) легче, чем Zn^{II}. Однако еще более крупный ион Hg^{II} также обычно имеет тетраэдрическую координацию, а октаэдрическая координация (КЧ 6) менее характерна, чем для ее аналогов[1]). Если она и встречается, то обычно сильно искажена (2 короткие и 4 длинные связи). Это искажение в предельной форме дает линейную стереохимию (КЧ 2), характерную для Hg^{II}. Она найдена также в цинкорганических и кадмийорганических соединениях, однако только для Hg^{II} она является одной из преобладающих. Этот факт можно объяснить с привлечением энергий возбуждения в различных схемах гибридизации. Наглядно это можно объяснить большей деформируемостью d^{10}-конфигурации более крупного иона Hg^{II}. Так, если предположить, что два лиганда приближаются к катиону с противоположных сторон оси *z*, воз-

---

[1]) Сообщалось о тригонально-призматической координации ртути в зеленом смешанно-металлическом кластере $[Hg\{Pt(2,6\text{-}Me_2C_6H_3NCl)\}_6]$ [Y. Yamamoto, H. Yamazaki, T. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2329–2330 (1982)]. В $[Hg(mac)_2][HgBr_4]$ (mac — 1-тиа-4,7-диазациклононан) координация катиона промежуточная между октаэдрической и тригонально-призматической [U. Heinzel, R. Mattes, *Polyhedron*, **11**, 597–600 (1992)].

Таблица 29.2. Координационная геометрия Zn^{II}, Cd^{II} и Hg^{II}

КЧ	Координационная геометрия	Zn	Cd	Hg
2	Линейная	$ZnEt_2$	$CdEt_2$	$[Hg(NH_3)_2]^{2+}$
3	Плоская	$[ZnMe(NPh_3)]_2$		$[HgI_3]^-$
	Т-образная			$[Hg(SC_6H_2Bu^t_3)_2(py)]$
4	Тетраэдрическая	$[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$[CdCl_4]^{2-}$	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$
	Плоская	$[Zn(glycinyl)_2]$		
5	Тригонально-бипирамидальная	$[Zn(terpy)Cl_2]$	$[CdCl_5]^{3-}$	$[Hg(terpy)Cl_2]$
	Квадратно-пирамидальная	$[Zn(S_2CNEt_2)_2]_2$	$[Cd(S_2CNEt_2)_2]_2$	$[Hg\{N(C_2H_4NMe_2)_3\}I]^+$
6	Октаэдрическая	$[Zn(en)_3]^{2+}$	$[Cd(NH_3)_6]^{2+}$	$[Hg(C_5H_5NO)_6]^{2+}$
7	Пентагонально-бипирамидальная	$[Zn(H_2dapp)(H_2O)_2]^{2+}$ [а)]	$[Cd(quin)_2(NO_3)_2H_2O]$ [б)]	
8	Искаженная додекаэдрическая	$[Zn(NO_3)_4]^{2-}$ [в)]		
	Искаженная квадратно-антипризматическая			$[Hg(NO_2)_4]^{2-}$

[а)] H_2dapp — 2,6-диацетилпиридинбис(2′-пиридилгидразон).
[б)] Два нитрат-иона неэквивалентны (оба бидентатны, но один координирован симметрично, а другой асимметрично), поэтому структура комплекса является неправильной (с. 537).
[в)] Происходит искажение структуры, так как бидентатные нитрат-ионы координированы настолько асимметрично, что геометрию можно также считать приближающейся к тетраэдрической (с. 537).)

никающая деформация увеличивает электронную плотность в плоскости *xy*, что препятствует приближению других лигандов. Координационные числа больше 6 встречаются редко и обычно наблюдаются в случае бидентатных O-донорных лигандов, образующих небольшой угол на центральном ионе металла, например NO_3^- и NO_2^-.

29.3. Соединения цинка, кадмия и ртути [4–6]

Гидрид цинка можно получить реакцией LiH с $ZnBr_2$ или NaH с ZnI_2:

$$2MH + ZnX_2 \xrightarrow{\text{ТГФ}} ZnH_2 + 2MX$$

Галогенид щелочного элемента остается в растворе, а ZnH_2 осаждается в виде белого твердого вещества, обладающего умеренной устойчивостью при комнатной и более низкой температурах [7]. Соединения CdH_2 и HgH_2 намного менее устойчивы и быстро разлагаются даже ниже 0 °C. Комплексные гидриды металлов $LiZnH_3$, Li_2ZnH_4 и Li_3ZnH_5 были получены в виде беловатых порошков реакцией $LiAlH_4$ с соответствующим металлоорганическим комплексом Li_nZnR_{n+2}.

Карбиды этих металлов (которые в действительности относятся к ацетиленидам MC_2, т. 1, с. 280) и их нитриды неустойчивы, а соединения ртути — взрывчаты.

29.3.1. Оксиды и халькогениды

Главные соединения этого класса — монохалькогениды, которые образуют все три металла. Следует отметить устойчивость тетраэдрической координации для элементов 12-й группы. Только CdO, HgO и HgS имеют структуры, отличные от сфалерита или вюрцита (в обеих структурах катион координирован тетраэдрически, см. ниже). У CdO 6-кординационная структура каменной соли; HgO содержит зигзагообразные цепи из почти линейных групп O–Hg–O, а HgS существует в двух формах со структурами сфалерита и каменной соли.

Обычные оксиды, образуемые всеми элементами этой группы, имеют формулу MO. Пероксиды MO_2 известны для цинка и кадмия. Описанные в литературе низшие оксиды M_2O, являются, очевидно, смесями металла и MO.

Безусловно, ZnO относится к самым важным промышленным цинксодержащим соединениям [8]. Будучи неизбежным побочным продуктом при примитивном производстве латуни, он стал известен раньше, чем сам металл. Его получают, сжигая на воздухе пары цинка, образующиеся при плавке руды или, если необходим более чистый и белый продукт, сжиганием паров, полученных из предварительно очищенного цинка. Обычно это белый тонкий порошок со структурой вюрцита. При нагревании его окраска меняется на желтую в результате удаления кислорода из кристаллической ре-

шетки и образования нестехиометрической фазы $Zn_{1+x}O$ ($x \leq 7 \cdot 10^{-5}$). Избыточные атомы цинка порождают дефекты решетки, захватывающие электроны, которые впоследствии возбуждаются при поглощении видимого света [9]. Легируя ZnO избытком металлического цинка (0,02–0,03%), можно получить целый спектр цветов — желтый, зеленый, коричневый, красный. Однако красноватые оттенки природной формы цинкита появляются за счет присутствия марганца или железа.

Основное промышленное применение ZnO — производство резины, где он сокращает время вулканизации. В качестве пигмента при производстве красок он имеет преимущества по сравнению с традиционными свинцовыми белилами (основный карбонат свинца), поскольку нетоксичен и не обесцвечивается под действием соединений серы, однако уступает TiO_2 по показателю преломления и кроющей способности (с. 298). Он увеличивает срок жизни стекла и поэтому используется в производстве специальных стекол, эмалей и глазурей. Еще одна важная область применения — нейтрализующие косметические пасты и фармацевтические препараты. В химической промышленности он обычно служит исходным веществом для получения других соединений цинка, в том числе мыла (т.е. солей жирных кислот, таких как стеарат, пальмитат и другие соли цинка). Их используют в качестве отвердителей красок, стабилизаторов пластмасс и фунгицидов. Небольшая по объему, но важная область применения — производство «цинковых ферритов». Это шпинели типа $Zn^{II}_xM^{II}_{1-x}Fe^{III}_2O_4$, содержащие второй двухзарядный катион (обычно Mn^{II} или Ni^{II}). При $x = 0$ они имеют структуру обращенной шпинели (т.е. половина ионов Fe^{III} занимают октаэдрические позиции, см. с. 411). Если $x = 1$, то структура соответствует нормальной шпинели (т.е. все ионы Fe^{III} занимают октаэдрические позиции), так как Zn^{II} замещает Fe^{III} в тетраэдрических позициях. Уменьшение числа ионов Fe^{III} в тетраэдрических позициях приводит к понижению температуры Кюри. Таким образом, можно варьировать магнитные свойства ферритов, изменяя содержание цинка.

Оксид цинка ZnO амфотерен (т. 1, с. 595); он растворяется в кислотах с образованием солей цинка и в щелочах с образованием цинкатов, таких как $[Zn(OH)_3]^-$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Студенистый белый осадок, получающийся при добавлении щелочи к водным растворам солей Zn^{II}, — это $Zn(OH)_2$, который, как и ZnO, амфотерен.

Оксид кадмия CdO получают из простых веществ. В зависимости от «термической предыстории» он может быть зеленовато-желтым, коричневым, красным или почти черным. Это отчасти обусловлено размером частиц, но в большей степени, как и в случае ZnO, связано с наличием дефектов решетки (в данном случае решетки типа NaCl). Он является более основным, чем ZnO: легко растворяется в кислотах, но с трудом — в щелочах. Белый $Cd(OH)_2$ осаждается из водных растворов солей Cd^{II} при добавлении щелочи, а при действии очень концентрированных растворов щелочей образует гидроксокадматы, такие как $Na_2[Cd(OH)_4]$. Оксид и гидроксид кадмия находят важное применение в декоративных стеклах и эмалях, а также в никель-кадмиевых аккумуляторах. Кроме того, CdO катализирует ряд реакций гидрогенизации и дегидрогенизации.

Взаимодействие гидроксидов цинка и кадмия с H_2O_2 в водном растворе приводит к образованию гидратированных пероксидов разнообразного состава. Такие соединения цинка обладают антисептическими свойствами и используются в косметике.

Оксид ртути HgO существует в красной и желтой формах. Первую получают пиролизом $Hg(NO_3)_2$ или нагреванием металла в O_2 при температуре ~350 °C, а вторую — холодным способом, например осаждением из водных растворов Hg^{II} действием щелочи ($Hg(OH)_2$ неизвестен). Различие в цвете зависит только от размера частиц. Обе формы имеют одинаковую структуру, которая простроена из зигзагообразных цепей, состоящих из линейных фрагментов O–Hg–O с расстоянием Hg–O 0,205 нм и углом Hg–O–Hg 107°. Кратчайшее расстояние Hg···O между цепями составляет 0,282 нм.

Сфалерит (цинковая обманка) ZnS — наиболее распространенный минерал цинка и главный источник металла. Однако известна также вторая природная, хотя и намного более редкая форма — вюрцит, которая более устойчива при высокой температуре. Названия этих минералов используются также для обозначения кристаллических структур, которые относятся к важнейшим структурным типам и найдены у многих других соединений AB. В обеих структурах атом цинка тетраэдрически координирован четырьмя атомами серы, а каждый атом серы тетраэдрически координирован четырьмя атомами цинка. Структуры существенно различаются только типом плотнейшей упаковки: в сфалерите она кубическая, а в вюрците — гексагональная (рис. 29.1). Чистый ZnS белый и, подобно ZnO, находит применение в качестве пигмента. Для этой цели его часто получают (как литопон) вместе с $BaSO_4$ взаимодействием водных растворов $ZnSO_4$ и BaS:

$$ZnSO_4 + BaS \longrightarrow ZnS\downarrow + BaSO_4\downarrow$$

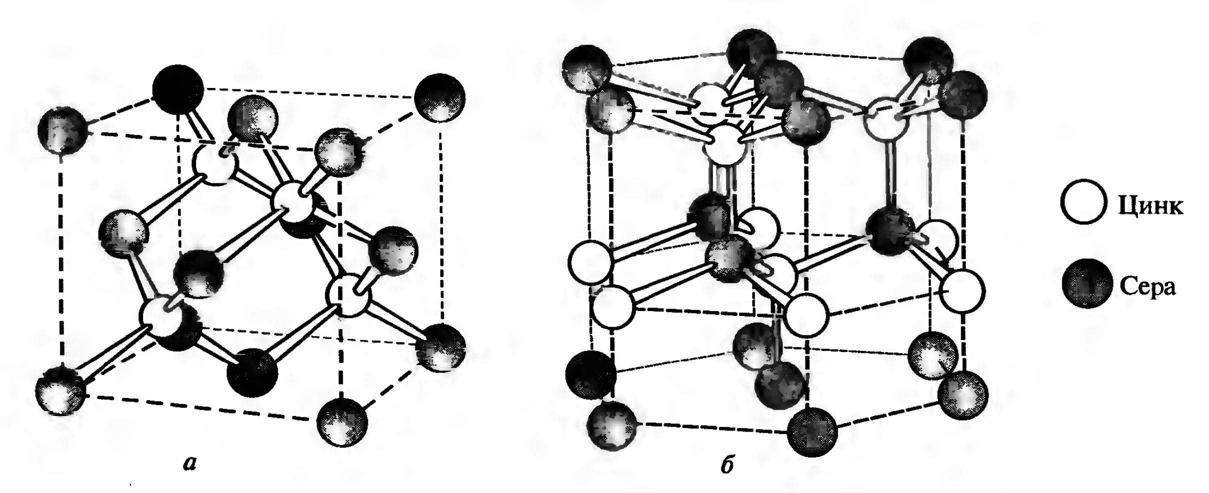


Рис. 29.1. Кристаллические структуры ZnS. *а* — Сфалерит, состоящий из двух взаимопроникающих кубических плотнейших упаковок из атомов цинка и серы, которые смещены относительно друг друга так, что атомы каждого элемента имеют КЧ 4 (расстояние Zn–S равно 0,235 нм), занимая тетраэдрические позиции другой решетки. Виден гранецентрированный куб, характерный для кубической плотнейшей упаковки; в данном случае он образован атомами серы, но расширенный рисунок покажет такое же расположение атомов цинка. Отметим, что если бы все атомы структуры были атомами углерода, то получилась бы структура алмаза (т. 1, с. 262). *б* — Вюрцит. Как и в сфалерите, атомы цинка и серы имеют тетраэдрическую координацию (расстояние Zn–S равно 0,236 нм), однако в этом случае взаимопроникающие решетки представляют собой гексагональные (а не кубические) плотнейшие упаковки

Свежеосажденный ZnS легко растворяется в минеральных кислотах с выделением H_2S. Однако прокаливание делает его менее реакционноспособным, поэтому его используют как пигмент в красках для детских игрушек (безвреден при проглатывании). Кроме того, ZnS обладает интересными оптическими свойствами. Он становится серым при действии ультрафиолетового излучения, возможно, из-за диссоциации на простые вещества. Однако этот процесс можно замедлить, например добавлением следов солей кобальта. Катодное, рентгеновское и радиоактивное излучения приводят к появлению флуоресценции или люминесценции различных цветов, которую можно усилить добавлением следов различных металлов или замещением цинка кадмием, а серы — селеном. Это явление широко используется для производства электронно-лучевых трубок и экранов радаров.

Желтый ZnSe и коричневый ZnTe структурно родственны сульфидам. Первый их них особенно широко используется вместе с ZnS как люминофор.

Халькогениды кадмия похожи на соответствующие соединения цинка и проявляют такую же двойственность структур. Сульфид и селенид более устойчивы в гексагональной форме, а теллурид — в кубической. Самое важное соединение кадмия — CdS. С добавками CdSe, ZnS, HgS и др. он дает термически устойчивые пигменты с яркой окраской от бледно-желтой до темно-красной, а коллоидные дисперсии используют для получения цветных прозрачных стекол. CdS и CdSe служат также полезными люминофорами. Обладающий полупроводниковыми свойствами CdTe используют как детектор рентгеновского и γ-излучения [10], а теллурид ртути-кадмия [11] нашел широкое (особенно в военных целях) применение в ИК детекторах для тепловидения.

Сульфид HgS полиморфен. Красная α-форма — это минерал киноварь (циннабарит), которая имеет искаженную структуру каменной соли и может быть получена из простых веществ. Черная β-форма образует редкий минерал метациннабарит; он имеет структуру сфалерита и может быть превращен в более устойчивую α-форму нагреванием. В лабораториях наиболее известен чрезвычайно малорастворимый[1)] черный осадок, образующийся при действии H_2S на водные растворы Hg^{II}. Инертный HgS подвергается действию только концентрированных

[1)] Произведение растворимости $[Hg^{2+}][S^{2-}] = 10^{-52}$, однако реальная растворимость выше, чем рассчитанная из этого чрезвычайно малого значения, так как ртуть в растворе присутствует не только в виде Hg^{2+}, но и в виде комплексных частиц. В кислом растворе, вероятно, образуется $[Hg(SH)_2]$, а в щелочном — $[HgS_2]^{2-}$; соответствующие равновесия таковы:

$$HgS(тв) \rightleftharpoons Hg^{2+}(aq) + S^{2-}(aq);\ pK_s\ 51{,}8$$
$$HgS(тв) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Hg^{2+}(aq) + H_2S\ (1\ атм);\ pK'\ 30{,}8$$
$$HgS(тв) + H_2S(г) \rightleftharpoons [Hg(SH)_2](aq);\ pK\ 6{,}2$$
$$HgS(тв) + S^{2-}(aq) \rightleftharpoons [HgS_2]^{2-}(aq);\ pK\ 1{,}5$$

HBr, HI или царской водки. HgSe и HgTe легко образуются из простых веществ и имеют структуру сфалерита.

29.3.2. Галогениды

Известные галогениды перечислены в табл. 29.3. Получены все 12 дигалогенидов элементов 12-й группы, а также четыре галогенида Hg_2^{2+}, которые обычно обсуждаются отдельно. Сразу видно, что дифториды отличаются от других дигалогенидов. Их температуры плавления и кипения намного выше; это позволяет предположить преимущественно ионный характер, что также подтверждается их типично ионными трехмерными структурами (6 : 3 рутил для ZnF_2; 8 : 4 флюорит для CdF_2 и HgF_2). Фториды цинка и кадмия ZnF_2 и CdF_2, подобно фторидам щелочноземельных элементов, имеют высокие энергии решетки и малорастворимы в воде, а HgF_2 гидролизуется до HgO и HF. Безводные дифториды можно получить действием HF (в случае Zn) или F_2 (Cd и Hg) на металл.

Другие галогениды Zn^{II} и Cd^{II} обычно гигроскопичны и хорошо растворимы в воде (~400 г на 100 мл для ZnX_2 и ~100 г на 100 мл для CdX_2). Это объясняется, по крайней мере отчасти, образованием в растворе комплексных ионов. Безводные формы лучше всего получать «сухими» способами — взаимодействием нагретых металлов с HCl, Br_2 или I_2 соответственно. Методы получения в водных растворах приводят к образованию гидратов. Существенно ковалентный характер подтверждается их сравнительно низкими температурами плавления, растворимостью в этаноле, ацетоне и других органических растворителях и слоистыми (двумерными) кристаллическими структурами. Во всех случаях их можно рассматривать как плотнейшие упаковки галогенид-ионов, в которых ионы Zn^{II} занимают тетраэдрические, а Cd^{II} — октаэдрические позиции. Большое значение имеют структуры $CdCl_2$ ($CdBr_2$ подобен) и CdI_2 (рис. 29.2), так как они типичны для соединений MX_2, в которых ожидается заметная поляризация (см. гл. 3, с. 37–61 в [9]). Электронографические исследования показывают, что соединения ZnX_2 (X = Cl, Br, I) в газовой фазе имеют линейные структуры X–Zn–X [12].

Концентрированные водные растворы $ZnCl_2$ растворяют крахмал, целлюлозу (поэтому их нельзя фильтровать через бумагу!) и шелк. В промышленности $ZnCl_2$ — одно из важнейших соединений цинка. Его применяют в производстве текстиля. Поскольку в расплаве он легко растворяет оксиды других металлов, его используют в ряде металлургических флюсов. Он также применяется в магнезиальном вяжущем для зубных пломб. Галогениды кадмия используют в гальванических ваннах и в производстве пигментов.

Ковалентный характер HgX_2 (X = Cl, Br, I) еще более усиливается по сравнению с соответствующими галогенидами цинка и кадмия. Эти соединения легко образуются из простых веществ и представляют собой летучие легкоплавкие твердые вещества, растворимые во многих органических растворителях. Их растворимость в воде, где они существуют почти исключительно в виде молекул HgX_2, уменьшается с ростом молекулярной массы (HgI_2 очень мало растворим в воде). Они могут быть осаждены в безводном состоянии из водных растворов реакциями обмена. Их кристаллические структуры демонстрируют интересную градацию: $HgCl_2$ состоит из линейных молекул Cl–Hg–Cl (расстояние Hg–Cl равно 0,225 нм, а следующее кратчайшее расстояние Hg···Cl составляет 0,334 нм), а $HgBr_2$ и HgI_2 имеют слоистое строение. Однако, хотя КЧ Hg^{II} в бромиде можно считать равным 6, два расстояния Hg–Br намного короче, чем остальные четыре (0,248 и 0,323 нм соответственно). В красной модификации иодида атом Hg^{II} имеет тетраэдрическую координацию (КЧ 4); расстояние Hg–I равно 0,278 нм. При температуре выше 126 °С HgI_2 существует в виде желтой формы с низкой плотностью, подобной

Таблица 29.3. Галогениды цинка, кадмия и ртути

Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
ZnF_2 белый, т. пл. 872 °С, т. кип. 1500 °С	$ZnCl_2$ белый, т. пл. 275 °С, т. кип. 756 °С	$ZnBr_2$ белый, т. пл. 394 °С, т. кип. 702 °С	ZnI_2 белый, т. пл. 446 °С, разлаг. > 700 °С
CdF_2 белый, т. пл. 1049 °С, т. кип. 1748 °С	$CdCl_2$ белый, т. пл. 568 °С, т. кип. 980 °С	$CdBr_2$ бледно-желтый, т. пл. 566 °С, т. кип. 863 °С	CdI_2 белый, т. пл. 388 °С, т. кип. 787 °С
HgF_2 белый, разлаг. > 645 °С	$HgCl_2$ белый, т. пл. 280 °С, т. кип. 303 °С	$CdBr_2$ белый, т. пл. 238 °С, т. кип. 318 °С	HgI_2 α красный, β желтый, т. пл. 257 °С, т. кип. 351 °С
Hg_2F_2 желтый, разлаг. > 570 °С	Hg_2Cl_2 белый, возг. 383 °С	Hg_2Br_2 белый, возг. 345 °С	Hg_2I_2 желтый, возг. 140 °С

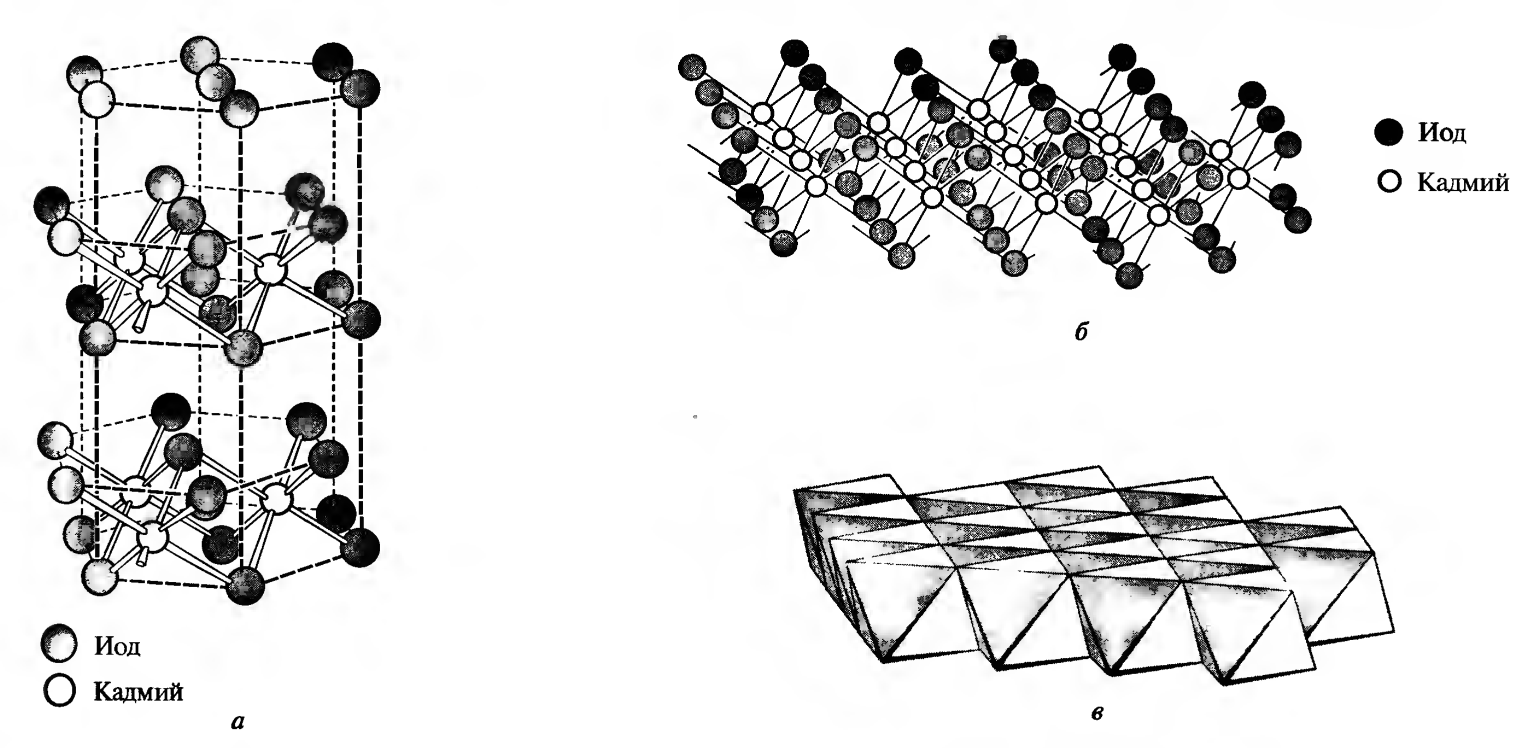


Рис. 29.2. Слоистая структура кристаллического CdI_2. *а* — Показана гексагональная плотнейшая упаковка атомов иода; атомы кадмия располагаются в слоях (через один) октаэдрических позиций между слоями из атомов иода. В случае $CdCl_2$ отдельные слои идентичны слоям в структуре CdI_2, но они расположены таким образом, что атомы хлора образуют кубическую плотнейшую упаковку. *б* — Показан фрагмент отдельного слоя из октаэдров CdI_6 (или $CdCl_6$). *в* — Показан тот же фрагмент слоя, что и на рис. *б* и под тем же углом, однако группы CdI_6 (или $CdCl_6$) представлены в виде сплошных октаэдров, объединенных ребрами

$HgBr_2$. В газообразном состоянии все три галогенида Hg^{II} существуют в виде дискретных линейных молекул HgX_2. Сравнение расстояний Hg–X в этих молекулах (Hg–Cl 0,228 нм, Hg–Br 0,240 нм и Hg–I 0,257 нм) с приведенными выше показывает удаление от молекулярности при переходе от твердого хлорида к твердому иодиду.

Хлорид $HgCl_2$ (известную еще в античности «сулему») ранее получали сублимацией из $HgSO_4$ и NaCl и использовали как антисептик. Он, однако, является сильным ядом, и в этом качестве широко использовался в средние века [5].

Галогениды — наиболее известные соединения ртути(I) и всегда содержат ион Hg_2^{2+} (см. ниже). Фторид Hg_2F_2 синтезируют реакцией Hg_2CO_3 (его получают осаждением с помощью $NaHCO_3$ из водного раствора $Hg_2(NO_3)_2$, который в свою очередь получают взаимодействием разбавленной HNO_3 с избытком металлической ртути) с водным раствором HF. Он растворяется в воде, но тут же гидролизуется до «черного оксида», который, очевидно, представляет собой смесь Hg и HgO. При нагревании фторид ртути(I) диспропорционирует на металл и HgF_2. Другие галогениды практически нерастворимы в воде, что устраняет возможность гидролиза. Они могут быть осаждены из водных растворов $Hg_2(NO_3)_2$ добавлением X^-. Их можно также получить взаимодействием HgX_2 с металлом. Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 очень летучи и плотности их паров соответствуют «мономерным HgX». Однако диамагнитные свойства паров (атом Hg^I в HgX должен быть парамагнитным) и ультрафиолетовое поглощение при длине волны (253,7 нм), характерной для паров ртути, свидетельствуют, что действительная причина уменьшения плотности пара вдвое в разложении до $Hg + HgX_2$. Иодид Hg_2I_2 разлагается так же, но еще легче. Присутствие тонкодисперсного измельченного металла может быть причиной зеленоватых оттенков, часто наблюдаемых в образцах этого обычно желтого твердого вещества.

Каломель[1)] Hg_2Cl_2 широко использовалась в медицине, однако возможная примесь более растворимого и ядовитого $HgCl_2$ превращает ее в весьма опасную панацею.

[1)] Слово «каломель», образованное от греческих слов καλο-ς (красивый) и μελας (черный), кажется странным названием для белого твердого соединения. Возможно, оно происходит от цвета вещества, которое образуется, если на Hg_2Cl_2 подействовать аммиаком. Это продукт переменного состава (см. ниже), который обязан своей окраской присутствию металлической ртути. Другие, еще более странные производные, перечислены в Оксфордском словаре [*Oxford English Dictionary*, **2**, 41 (1970)].

29.3.3. Ртуть(I)

Спектры комбинационного рассеяния показывают наличие ионов $[M–M]^{2+}$ в желтых стеклах, образующихся из расплава цинка и $ZnCl_2$, а также в бесцветных очень гигроскопичных кристаллах $Cd_2Al_2Cl_8$, полученных из расплавов кадмия, $CdCl_2$ и $AlCl_3$. Рентгеноструктурные исследования показывают, что это соединение содержит группы $[Cd_2Cl_6]^{4-}$, напоминающие этан, с расстоянием Cd–Cd 0,257 [13] или 0,2561 [14] нм (ср. с 0,302 нм в самом металле). Спектр ЯМР ^{113}Cd [15] соединения $[Cd\{HB(3,5\text{-}Me_2pz)_3\}]_2$ (pz — гетероциклический лиганд пиразолил) дает константу спин-спинового взаимодействия $^{111}Cd–^{113}Cd$, равную 20 646 Гц, что свидетельствует о наличии связи Cd–Cd; это первый такой пример для молекулярного комплекса кадмия. Однако лишь для ртути степень окисления I имеет большое значение.

Соединения ртути(I) можно получать так же, как галогениды (см. выше) восстановлением солей Hg^{II} (часто самим металлом) или осаждением из водных растворов нитрата. Нитрат известен в виде дигидрата $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Он устойчив в воде при подкислении, в противном случае осаждаются основные соли, такие как $Hg(OH)(NO_3)$ и $Hg_2(OH)(NO_3)$. Из других солей заметно растворим только перхлорат. Остальные или нерастворимы или, в случае сульфата, хлората и солей органических кислот, мало растворимы. Все они содержат биядерный ион Hg_2^{2+}, а не моноядерный Hg^+. Среди многочисленных доказательств этого можно отметить следующие.

1) В кристаллических соединениях ртути(I) вместо чередования M^+ и X^-, ожидаемого для соединений MX, обнаружены пáры Hg–Hg, расстояния в которых меняются в пределах 0,250–0,270 нм [5], что меньше 0,300 нм для самого металла.
2) Спектры комбинационного рассеяния водного раствора нитрата ртути(I) демонстрируют, помимо полос, характерных для иона NO_3^-, сильное поглощение при 171,7 $см^{-1}$, отсутствующее в спектрах нитратов других металлов и неактивное в инфракрасных спектрах. Оно было отнесено к валентным колебаниям Hg–Hg, так как гомоядерные двухатомные колебания активны в спектрах комбинационного рассеяния и неактивны в инфракрасных спектрах[1)]. Аналогичные данные были получены для ряда других соединений в твердом состоянии и в растворе.
3) Соединения ртути(I) диамагнитны, в то время как одноатомные ионы Hg^+ должны иметь $d^{10}s^1$-конфигурацию и быть парамагнитными.
4) Измеренные значения э.д.с. в концентрационных ячейках с солями ртути(I) можно объяснить только в предположении двухэлектронного перехода. Это невозможно при участии Hg^+: $E = (2{,}303RT/nF)\lg a_1/a_2$, где $n = 2$ для Hg_2^{2+} и $n = 1$ для Hg^+.
5) Найдено, что «константы равновесия» являются константами только при использовании концентрации $[Hg_2^{2+}]$, а не $[Hg^+]^2$. Равновесия должны быть следующие:

$$2Hg + 2Ag^+ \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Ag$$

(а не

$$Hg + Ag^+ \rightleftharpoons Hg^+ + Ag)$$

или $Hg + Hg^{2+} \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$

(а не

$$Hg + Hg^{2+} \rightleftharpoons 2Hg^+)$$

Чтобы объяснить образование и устойчивость соединений ртути(I), полезно рассмотреть соответствующие потенциалы восстановления:

$$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(ж);\quad E^\circ + 0{,}7889\ В$$

и $2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+};\quad E^\circ + 0{,}920$ В

Из них следует, что

$$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(ж);\quad E^\circ + 0{,}8545\ В$$

и $Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg(ж) + Hg^{2+};\quad E^\circ - 0{,}131$ В

Вспомним, что $E^\circ = (RT/n)\ln K$,

т.е. $E^\circ = (0{,}0591/n)\lg K$

Следовательно, $\lg K = -(0{,}131/0{,}0591) = -2{,}217$,

т.е. $K = [Hg^{2+}]/[Hg_2^{2+}] = 0{,}0061$

Таким образом, в условиях равновесия водные растворы солей ртути(I) будут содержать около 0,6% ртути(II). Подвижное равновесие легко может быть смещено. Присутствие любого реагента, который понижает активность (влияя на концентрацию) Hg^{2+} больше, чем Hg_2^{2+}, за счет образования менее растворимой соли или более устойчивого комплекса Hg^{2+}, сместит равновесие вправо и вызовет

[1)] На самом деле это, возможно, первый пример обнаружения новых структурных единиц с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния [L.A. Woodward, *Phil. Mag.*, **18**, 823–827 (1934)].

диспропорционирование Hg_2^{2+}. Среди большого числа подобных реагентов — S^{2-}, OH^-, CN^-, NH_3 и ацетилацетон. Поэтому для Hg_2^{2+} большинство солей нерастворимы и очень мало устойчивых комплексов. Известны комплексы, включающие O- или N-донорные лиганды[1]; первые часто содержат группу O–Hg–Hg–O.

Поликатионы ртути

Образование связи Hg–Hg в Hg_2^{2+} можно объяснить перекрыванием 6*s*-орбиталей с небольшим участием 6*p*-орбиталей или заполненной d^{10}-оболочки каждого атома. Если это считать координацией Hg к Hg^{2+}, то должна происходить координация и второго лиганда Hg. Соответственно из расплавленной смеси $HgCl_2$, Hg и $AlCl_3$ можно получить $Hg_3(AlCl_4)_2$, который содержит дискретные практически линейные катионы

$$[Hg \xrightarrow{0{,}255\ нм} Hg \text{——} Hg]^{2+}$$

где формальная степень окисления ртути равна $+^2/_3$.

Еще интереснее окисление ртути с помощью AsF_5 в жидком SO_2 [16, 17]: в этом процессе AsF_5 служит и окислителем (восстанавливаясь до AsF_3), и акцептором фторид-иона, образуя AsF_6^-. В течение нескольких минут окраска раствора становится ярко-желтой, затем усиливается до красной, при этом ртуть одновременно превращается в блестящее золотисто-желтое твердое вещество. Затем твердое вещество начинает растворяться, давая оранжевый и, наконец, бесцветный раствор. Меняя количество окислителя AsF_5 и удаляя на соответствующих стадиях раствор, можно закристаллизовать ряд чрезвычайно гигроскопичных веществ:

а) красно-черный $Hg_4(AsF_6)_2$, содержащий почти линейный катион

$$[Hg \xrightarrow{0{,}255\ нм} Hg \xrightarrow{0{,}262\ нм} Hg \xrightarrow{0{,}259\ нм} Hg]^{2+}$$

где формальная средняя степень окисления ртути равна $+^1/_2$;

б) оранжевый $Hg_3(AsF_6)_2$, содержащий тримерный катион, упомянутый выше;

в) бесцветный $Hg_2(AsF_6)_2$, содержащий димерный катион Hg^I.

Работая при низких температурах (–20 °C) для уменьшения скорости реакции или используя специально разработанную аппаратуру, которая ограничивает добавление AsF_5 к ртути, можно выделить крупные монокристаллы (с размерами до 35×35×2 мм) промежуточного золотисто-желтого соединения. Рентгеноструктурный анализ и нейтронография показывают, что оно имеет тетрагональную решетку ($a = b \neq c$) из октаэдрических анионов AsF_6^- с двумя непересекающимися взаимно перпендикулярными цепочками из атомов ртути в направлениях *a* и *b*. Химический анализ дает состав $Hg_3(AsF_6)$, и формальная степень окисления ртути равна $+^1/_3$. Однако измеренное расстояние Hg–Hg 0,264 нм вдоль цепи несоразмерно размерам элементарной ячейки $a = b = 0{,}754$ нм (ср. 3×0,264 нм = 0,792 нм), что позволяет предположить нестехиометрический состав $Hg_{2,82}(AsF_6)$ или, в более общем случае, $Hg_{3-\delta}(AsF_6)$ (так как состав, очевидно, меняется с изменением температуры). Частично заполненные зоны проводимости, образованные за счет перекрывания орбиталей ртути, обеспечивают электропроводность в плоскости *ab*, которая близка к электропроводности жидкой ртути. При 4 К вещество становится сверхпроводником.

Использование SbF_5 вместо AsF_5 дает ряд совершенно аналогичных соединений, включая $Hg_{3-\delta}(SbF_6)$. Однако, поскольку элементарная ячейка решетки из SbF_6^- имеет бóльшие размеры, ему соответствует формула $Hg_{2,90}(SbF_6)$. Окисление ртути с помощью $Hg(MF_6)_2$ (M = Nb, Ta) в SO_2 также приводит к образованию $Hg_{3-\delta}(MF_6)$. Однако, в отличие от соединений мышьяка и сурьмы, они в течение нескольких часов превращаются в серебристые пластинки Hg_3MF_6, которые содержат слои из атомов фтора, разделенные гексагональными слоями (а не линейными цепочками) из атомов ртути [18].

29.3.4. Цинк(II) и кадмий(II) [19]

Практически единственная степень окисления этих элементов — +2. Помимо уже обсуждавшихся оксидов, халькогенидов и галогенидов, известны их соли с большинством анионов. Оксосоли часто изоморфны солям Mg^{II}, однако термически менее устойчивы. Карбонаты, нитраты и сульфаты при нагревании разлагаются до оксидов. Некоторые соли, например нитраты, перхлораты и сульфаты, очень хорошо растворимы в воде и образуют более одного гидрата. Преобладающими аква-частицами в растворах солей Zn^{II} являются, вероятно, $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$. Водные

[1] По этой причине, хотя ион Hg_2^{2+} следует считать катионом класса *b* (например, растворимость в воде его галогенидов уменьшается от F^- к I^-), это относится к нему в меньшей степени, чем к иону Hg^{2+}, который явно предпочитает S-доноры.

растворы заметно гидролизованы до таких частиц, как $[M(OH)(H_2O)_x]^+$ и $[M_2(OH)(H_2O)_x]^{3+}$. Можно легко осадить ряд основных солей (гидроксосолей) типа $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$ и $CdCl_2 \cdot 4Cd(OH)_2$. При перегонке ацетата цинка при пониженном давлении образуется основный ацетат $[Zn_4O(OCOMe)_6]$. Его молекула содержит атом кислорода, окруженный тетраэдром из атомов цинка, каждое ребро которого связано ацетатным мостиком. Он изоморфен основному ацетату бериллия (т. 1, с. 124), но, в отличие от него, соединение Zn^{II} быстро гидролизуется в воде, несомненно, из-за способности Zn^{II} иметь КЧ выше 4.

Координационная химия Zn^{II} и Cd^{II}, хотя и не такая обширная, как у предшествующих переходных элементов, все же значительна. Эти элементы не образуют устойчивых фторокомплексов, однако с другими галогенид-ионами дают комплексные анионы $[MX_3]^-$ и $[MX_4]^{2-}$, причем комплексы Cd^{II} умеренно устойчивы в водном растворе [4]. Используя более крупный катион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, можно также выделить тригонально-бипирамидальный $[CdCl_5]^{3-}$. В CH_3CN также образуются $[MX_3]^-$ и $[MX_4]^{2-}$ [20]. Наиболее обычны тетраэдрические комплексы. Они образуются с рядом O-донорных лигандов (легче с Zn^{II}, чем с Cd^{II}). Еще более устойчивы комплексы с N-донорными лигандами, такими как NH_3 и амины. Некоторые из комплексов с предположительным КЧ 3 имеют более высокие координационные числа благодаря присоединению молекул воды или ассоциации. В то же время из-за громоздкости лиганда Zn имеет КЧ 2 в $[Zn\{N(CMe_3)(SiMe_3)\}_2]$, первом структурно охарактеризованном гомолигандном амиде цинка [21].

Способность CN^- координироваться как через углерод, так и через азот приводит к интересным стереохимическим последствиям. Кристаллические $M(CN)_2$ состоят из линейных фрагментов M–C–N–M и тетраэдрически координированных M^{II}, расположенных таким образом, что формируются взаимопроникающие алмазоподобные решетки (рис. 29.3, *а*). Каждый линейный фрагмент проходит через циклогексаноподобное «окно» другой решетки, при этом атомы M на каждом конце занимают пустоты другой решетки [22]. Если водные растворы $CdCl_2 + K_2[Cd(CN)_4]$ оставить в контакте с такими жидкостями, как CCl_4, $CMeCl_3$, ... CMe_4, на границе несмешивающихся жидкостей образуются клатраты $Cd(CN)_2 \cdot G$ [23]. В этих соединениях молекулы гостя G занимают пустоты одной алмазоподобной решетки. Подобная решетка имеется в соединении $(NMe_4)[Cu^IZn(CN)_4]$, но в этом случае половина пустот занята катионами NMe_4^+. Другой тип решетки найден в соединении $Cd(CN)_2 \cdot {}^2/_3H_2O \cdot Bu^tOH$, которое кристаллизуется из раствора $Cd(CN)_2$ в 50%-ном водном Bu^tOH. Она содержит фрагменты CdCNCd, но в этом случае они изогнуты. Две трети атомов кадмия тетраэдрически координированы четырьмя CN^-, остальные октаэдрически координированы четырьмя CN^- и двумя H_2O. В результате образуется решетка в виде сот с линейными каналами шестиугольного сечения, содержащими разупорядоченные молекулы Bu^tOH [24]. Линейные каналы найдены также в $Cd(CN)_2 \cdot G$ (G = ДМФА, ДМСО) [25], однако присутствие крупных катионов в $(PPh_4)_3[(CN)_3CdCNCd(CN)_3]$, очевидно, препятствует образованию трехмерной структуры и стабилизирует дискретные анионы [26].

Комплексы с более высокими координационными числами часто находятся в равновесии с тетраэдрическими формами и могут быть выделены при увеличении концентрации лиганда или при добавлении крупного противоиона, например $[M(NH_3)_6]^{2+}$, $[M(en)_3]^{2+}$, $[M(bipy)_3]^{2+}$. С ацетилацетоном цинк достигает КЧ 5 и 6 за счет тримеризации до $[Zn(acac)_2]_3$ (рис 29.3, *б*). Координационное число 5 найдено также в аддуктах, например в искаженных тригонально-бипирамидальных $[Zn(acac)_2(H_2O)]$ и $[Zn(NH_2CH_2COO)_2(H_2O)]$. В то же время соединение с сульфатом гидразиния $(N_2H_5)_2Zn(SO_4)_2$ содержит цинк с КЧ 6. Оно изоморфно соединению Cr^{II} (с. 363) и в кристаллическом виде состоит из цепочек атомов Zn^{II}, связанных мостиками из ионов SO_4^{2-}. При этом каждый атом Zn^{II} дополнительно координирован с двумя *транс*-расположенными ионами $N_2H_5^+$. Порфириновый комплекс цинка [Zn(porph)(thf)] (porph — *мезо*-тетрафенилтетрабензопорфирин) приблизительно квадратно-пирамидальный с молекулой ТГФ в вершине. Будучи слегка подвижным, порфирин искажен и имеет форму седла: два атома азота расположены выше средней плоскости, а два — ниже [27].

Комплексы с SCN^- проливают свет на относительное сродство двух элементов к N- и S-донорам. В $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ лиганд связан через атом азота, а в $[Cd(SCN)_4]^{2-}$ — через атом серы. Ион SCN^- может также действовать как мостиковая группа, например в $[Cd\{S{=}C(NHCH_2)_2\}_2(SCN)_2]$, где образуются линейные цепочки из октаэдрически координированных атомов Cd^{II} (рис. 29.3, *в*). Ряд соединений, содержащих цинк и серу, используют в качестве ускорителей вулканизации резины. Среди них дитиокарбаматы; в $[Zn(S_2CNEt_2)_2]_2$ и изоструктурных соединениях Cd^{II} и Zn^{II} КЧ 5 достигается посредством димеризации (рис 29.3, *г*).

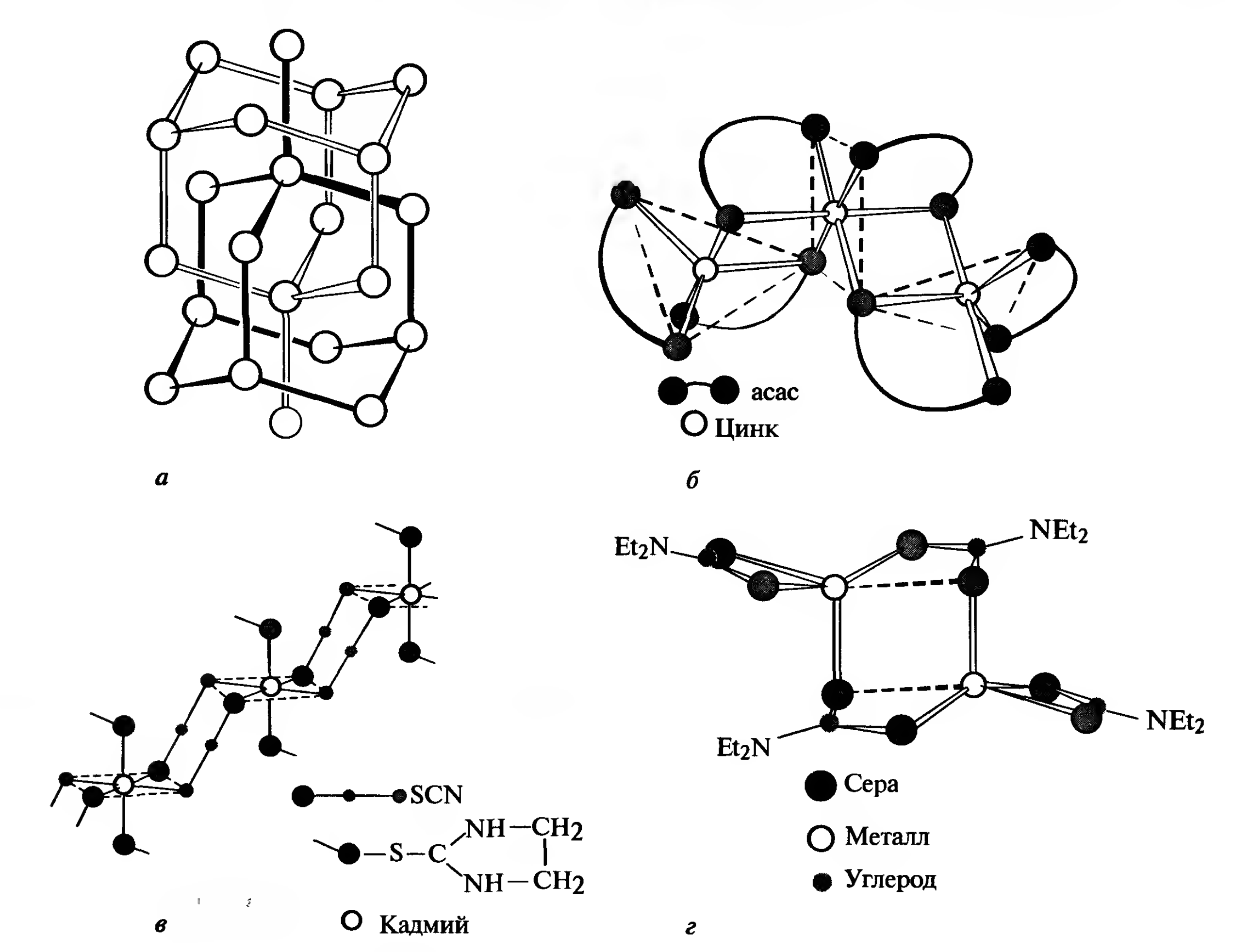


Рис. 29.3. Некоторые полимерные комплексы. *а* — Взаимопроникающие алмазоподобные решетки в $M(CN)_2$, где M = Zn, Cd. (Показаны только M; прямые линии обозначают CN, образующие линейные фрагменты MCNM.) *б* — $[Zn(acac)_2]_3$. *в* — $[Cd\{S{=}C(NHCH_2)_2\}_2(SCN)_2]$. *г* — $[M(S_2CNEt_2)_2]_2$, M = Zn, Cd, Hg. (Отметим, что у M КЧ 5, однако одно расстояние M–S намного больше, чем остальные четыре.)

Координационные числа выше 6 редки. В некоторых известных случаях соединения содержат хелатирующие ионы NO_3^-, которые не только образуют маленький угол на центральном атоме, но и могут координироваться асимметрично, так что координационное число трудно определить однозначно.

29.3.5. Ртуть(II) [28]

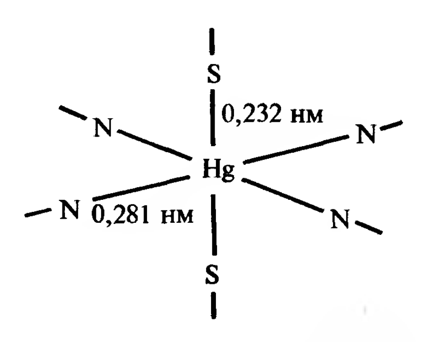
Оксид (с. 530), халькогениды (с. 531) и галогениды (с. 532) ртути(II) уже обсуждались. Из них к ионным соединениям относится только HgF_2. Заметное разделение зарядов наблюдается также в гидратированных солях сильных оксокислот, например в нитрате, перхлорате и сульфате. В водных растворах такие соли сильно гидролизованы (HgO проявляет лишь слабые основные свойства) и требуют подкисления для предотвращения образования полиядерных частиц с гидроксо-мостиками или осаждения основных солей типа $Hg(OH)(NO_3)$, который содержит бесконечные зигзагообразные цепи:

```
         H
         O
 \      / \      
  Hg  Hg   Hg
   \  /     \   /
    O        O
    H        H
```

Их ионный характер отражает нежелание Hg^{II} образовывать ковалентные связи с кислородом. В присутствии избытка ионов NO_3^- в водном растворе нитрата получается комплексный анион $[Hg(NO_3)_4]^{2-}$, в котором восемь атомов кислорода из бидентатных нитрат-ионов находятся на одинаковом расстоянии от атома ртути (0,240 нм), почти точно равном сумме ионных радиусов (0,140 + 0,102 нм). Кроме того, необычная правильная октаэдрическая координация найдена в комплексах с O-донорными лигандами $[Hg(C_5H_5NO)_6]^{2+}$

(Hg–O 0,235 нм), $[Hg(H_2O)_6]^{2+}$ (Hg–O 0,234 нм) и $[Hg(Me_2SO)_6]^{2+}$ (Hg–O 0,234 нм). Напротив, β-дикетонаты, обычно образующие более ковалентные связи, не дают комплексов.

Наиболее обычный тип координации в комплексах Hg^{II} с другими донорными атомами — искаженный октаэдр с двумя связями, намного более короткими, чем другие четыре. В предельном случае возникает линейная координация (КЧ 2); при этом связи существенно ковалентные. Цианид $Hg(CN)_2$ действительно состоит из дискретных линейных молекул (CN^- связан через атом С), а кристаллический[1)] $Hg(SCN)_2$ построен из дискретных октаэдрических фрагментов, причем все группы SCN являются мостиковыми:



В случае избытка этих псевдогалогенид-ионов образуются комплексные анионы $[HgX_3]^-$ и тетраэдрические $[HgX_4]^{2-}$.

Подобные галогенокомплексы образуются и в растворе. Несколько солей $[HgX_3]^-$ выделено и охарактеризовано; они демонстрируют различную координационную геометрию. В $[HgCl_3]^-$ окружение Hg^{II} или искаженное октаэдрическое (с маленькими катионами, такими как NH_4^+ или Na^+), или искаженное тригонально-бипирамидальное (с более крупными катионами типа $[NEt_4]^+$, $[SMe_3]^+$ или $[NH_2\{(CH_2)_2NH_3\}_2]^{3+}$[2)], а в солях $[HgBr_3]^-$ и $[HgI_3]^-$ координация чаще искаженная тетраэдрическая. В $[NBu_4^n][HgI_3]$ анион плоский, однако, поскольку один угол I–Hg–I равен 115°, его симметрия C_{2v}, а не D_{3h}. По данным спектроскопии, в водном растворе $[HgCl_3]^-$ имеет плоское строение, а две молекулы H_2O дополняют координационную сферу до тригонально-бипирамидальной; $[HgI_3]^-$ имеет пирамидальное строение, а молекула воды дополняет координационную сферу до тетраэдра; $[HgBr_3]^-$ обнаруживает черты обеих структур [30].

В присутствии избытка галогенид-ионов образуются комплексные ионы $[HgX_4]^{2-}$. При сравнении с соединениями Zn^{II} и Cd^{II} видно, что их устойчивость увеличивается с ростом размера аниона, так что $[HgI_3]^-$ наиболее устойчив. Так, обычно очень малорастворимый HgI_2 растворяется в водном растворе I^-. При сильном подщелачивании полученного раствора осадок не выпадает. Такие растворы известны как реактив Несслера, который используется для чувствительного теста на аммиак: появляется желтая или коричневая окраска в результате образования $Hg_2NI \cdot H_2O$ — иодидной соли основания Миллона (см. с. 539). Известны аддукты галогенидов HgX_2 с N-, S- и P-донорными лигандами, особенно многочисленны аддукты с N-донорами. Их геометрия, как и следовало ожидать, в основном тетраэдрическая или сильно искаженная октаэдрическая.

Соединения со связью Hg^{II}–N [5, 28]

Ртуть обладает характерной способностью давать не только обычные аммины и комплексы с аминами, но также, замещая водород, образовывать прямые связи с азотом, например:

$$Hg^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons [Hg{-}NH_2]^+ + NH_4^+$$

Так, в присутствии избытка ионов NH_4^+, подавляющих протекание прямой реакции, и противоионов типа NO_3^- и ClO_4^-, которые не склонны к координации, можно получить комплексы $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(L{-}L)_2]^{2+}$ и даже $[Hg(L{-}L)_3]^{2+}$ (L–L = en, bipy, phen). Однако в отсутствие этих предосторожностей образуются амино- или имино-соединения, часто те и другие вместе. Из-за разнообразия одновременно протекающих реакций и их зависимости от конкретных условий многие реакции между Hg^{II} и аминами, хотя и были впервые проведены алхимиками в средние века, оставались неясными до проведения рентгеноструктурных и, позднее, спектроскопических (ЯМР, ИК, КР) исследований.

Действие водного раствора аммиака на $HgCl_2$, например, может быть описано тремя реакциями:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons [Hg(NH_3)_2Cl_2] \quad (1)$$

$$[Hg(NH_3)_2Cl_2] \rightleftharpoons [Hg(NH_2)Cl] + NH_4Cl \quad (2)$$

$$2[Hg(NH_2)Cl] + H_2O \rightleftharpoons [Hg_2NCl(H_2O)] + NH_4Cl \quad (3)$$

1) Таблетки из сухого порошка при поджигании на воздухе образуют змееобразные ленты из губчатых продуктов сгорания неизвестного состава — так называемые «фараоновы змеи».

2) Соединение $[NH_2\{(CH_2)_2NH_3\}]_2HgCl_8$ содержит тригонально-бипирамидальный анион $[HgCl_5]^{3-}$ [29].

В общем случае все эти продукты получаются в пропорциях, зависящих от концентраций NH_3 и NH_4^+ и от температуры, однако подбором подходящих условий можно выделить более или менее чистые продукты.

Диаммин $[Hg(NH_3)_2Cl_2]$, описанный как «плавкий белый осадок», можно выделить, создав высокую концентрацию NH_4^+ для ингибирования реакций (2) и (3) или, что еще лучше, используя неполярные растворители. Его структура построена из кубической решетки ионов Cl^- с линейными группами $H_3N–Hg–NH_3$, внедренными таким образом, чтобы вокруг Hg^{II} получилась обычная искаженная октаэдрическая координация (Hg–N 0,203 нм, Hg–Cl 0,287 нм) (рис. 29.4, *а*).

При использовании низкой концентрации NH_3 и в отсутствие NH_4^+ в начальный момент времени образуется амид $[Hg(NH_2)Cl]$ («неплавкий белый осадок»). Он состоит из параллельных цепочек $\{Hg(NH_2)\}_\infty$, разделенных ионами Cl^-.

Соединение $[Hg_2NCl(H_2O)]$, т.е. хлорид основания Миллона $[Hg_2N(OH) \cdot (H_2O)_2]$, можно получить нагреванием диаммина или амида с водой либо лучше действием хлороводородной кислоты на основание Миллона, которое удобнее всего получать методом, использованным его первооткрывателем в 1845 г., — нагреванием желтого HgO с водным раствором NH_3. Замещение OH^- дает ряд солей $[Hg_2NX(H_2O)]$, структуры которых (а также самого основания) состоят, с небольшими вариациями, из сетки из групп $\{Hg_2N\}^+$, связанных таким образом, что каждый атом N имеет тетраэдрическое окружение из четырех атомов Hg, а каждый атом Hg линейно координирован двумя атомами N (расстояние Hg–N равно 0,204–0,209 нм в зависимости от X) [31]. Ионы X^- и молекулы воды расположены в пустотах, поэтому эти вещества обладают анионообменными свойствами.

Если на Hg_2Cl_2 подействовать водным раствором NH_3, происходит диспропорционирование ($Hg_2Cl_2 \rightarrow HgCl_2 + Hg$). Затем $HgCl_2$ реагирует, как описано выше, давая осадки различного состава. Выделившаяся ртуть, однако, делает осадок черным, как уже упоминалось, что можно использовать для качественного определения Hg_2^{2+}.

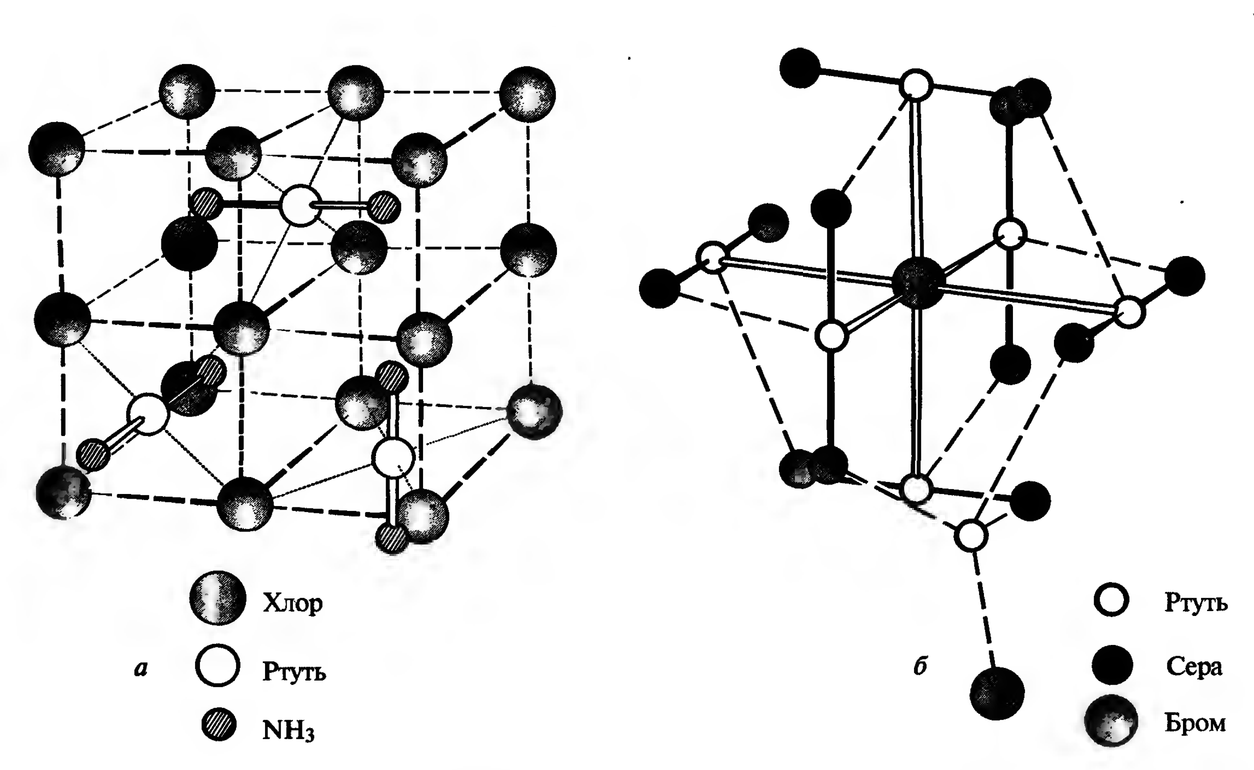


Рис. 29.4. *а* — Кристаллическая структура $Hg(NH_3)_2Cl_2$; показаны линейные группы $H_3N–Hg–NH_3$ внутри решетки из хлорид-ионов. *б* — Центральное ядро $Hg_7S_{12}Br_2$ соединения $[Hg_7(SC_6H_{11})_{12}Br_2]$; в идеализированном виде показан октаэдр из атомов ртути вокруг центрального атома брома. Тетраэдрическая координация седьмого атома Hg достигается при участии второго атома Br

Соединения со связью Hg^{II}–S [32]

Как видно из нерастворимости и инертности HgS, Hg^{II} обладает большим сродством к сере. Оксид HgO активно реагирует с меркаптанами (потому соединения RSH и получили название меркаптаны[1]), замещая H, как в реакциях с аминами:

$$HgO + 2RSH \longrightarrow Hg(SR)_2 + H_2O$$

Эти меркаптиды представляют собой низкоплавкие твердые вещества, растворимые в $CHCl_3$ и C_6H_6. Хотя их структуры зависят от природы R и некоторые, такие как $Hg(SR)_2$ (R = Bu^t, Ph), являются полимерами и включают тетраэдрические группировки HgS_4, большинство содержит линейные (или почти линейные) группы S–Hg–S. Даже в $[Hg(SC_6H_2Bu^t{}_3)_2](py)]$, где ртуть имеет КЧ 3 и Т-образную координацию, фрагмент S–Hg–S все равно почти линейный (172°) [33]. Большинство полученных тиоэфирных (SR_2) комплексов представляют собой аддукты галогенидов Hg^{II} и включают как мономерные, так и полимерные (с мостиками X) частицы, как и в случае смешанных тиолат-галогенидных комплексов. В $[Hg_7(SC_6H_{11})_{12}Br_2]$, который образуется в виде бесцветных кристаллов при смешивании метанольных растворов $HgBr_2$ и циклогексантиолата натрия, шесть атомов ртути имеют КЧ 4, но содержат почти линейные группы S–Hg–S (средний угол равен 159,3°), а седьмой атом Hg имеет тетраэдрическую координацию. Шесть атомов ртути образуют искаженный октаэдр вокруг центрального атома брома (рис 29.4, *б*) [34]. Дитиокарбамат $[Hg(S_2CNEt_2)_2]$ существует в двух формах, одна из которых имеет ту же структуру, что и соответствующие соединения Zn^{II} и Cd^{II} (рис. 29.3, *г*), а другая полимерна.

Кластерные соединения, содержащие ртуть [35, 36]

Ртуть обладает замечательной способностью образовывать связи с другими металлами. Кроме уже упомянутых амальгам (с. 527), она действует как разносторонняя структурная единица, давая связи Hg–M с кластерными фрагментами различных типов. Например, восстановление $[Rh(PMe_3)_3Cl]$ амальгамами натрия приводит к образованию соединения $Hg_6[Rh(PMe_3)_3]_4$; его молекулы состоят из октаэдра Hg_6, четыре грани которого накрыты «шапками» из групп $Rh(PMe_3)_3$. Кроме того, галогениды Hg^{II} реагируют с карбонилат-анинами с образованием продуктов типа $[Os_3(CO)_{11}Hg]_3$, имеющего совершенно необычную структуру «плота»: три треугольника Os_3 окружают центральный треугольник Hg_3, образуя плоскость. Из $[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$ можно получить $[Os_{20}Hg(C)_2(CO)_{48}]^{2-}$, центральный фрагмент которого — треугольник $HgOs_2$. В то время как кластер типа «плота» не проявляет окислительно-восстановительных свойств, кластер $\{Os_{20}Hg\}$, подобно кластеру Os_{10} (с. 435), из которого он образуется, может подвергаться пяти окислительно-восстановительным переходам.

29.3.6. Металлоорганические соединения [37]

Открытие в 1849 г. сэром Эдвардом Франклендом алкилов цинка (хотя они и не были первыми синтезированными металлоорганическими соединениями, так как соль Цейзе была получена в 1827 г.) можно считать началом металлоорганической химии. Исследования Франкленда положили начало их применению в качестве промежуточных веществ в органических синтезах, а измерения плотности паров привело его к предположению (важнейшему в развитии теории валентности), что каждый элемент имеет ограниченную, но определенную силу сродства. Реактивы Гриньяра после их открытия в 1900 г. сильно потеснили алкилы цинка в органическом синтезе, однако многие реакции, в которых они теперь используются, были сначала разработаны для соединений цинка.

Известны алкилы типа RZnX и ZnR_2. Их получают по сути первоначально разработанным методом, нагревая цинк с кипящим RX в инертной атмосфере (CO_2 или N_2):

$$Zn + RX \longrightarrow RZnX$$

а затем поднимая температуру для отгонки диалкила:

$$2RZnX \longrightarrow ZnR_2 + ZnX_2$$

Эти реакции протекают лучше всего при X = I, однако можно использовать и менее дорогие RBr в сочетании со сплавом Zn–Cu вместо чистого цинка. Диарилы лучше образуются из соответствующих борорганических или ртутьорганических соединений:

$$3ZnMe_2 + 2BR_3 \longrightarrow 3ZnR_2 + 2BMe_3$$

[1] Меркаптаны были открыты в 1834 г. В. Цейзе (с. 270, 490), который дал им название от латинского *mercurium captans* — улавливающие ртуть.

Таблица 29.4. Сравнение некоторых типичных металлоорганических соединений MR_2

R	Zn		Cd		Hg	
	т. пл., °С	т. кип., °С	т. пл., °С	т. кип., °С	т. пл., °С	т. кип., °С
Me	−29,2	46	−4,5	105,5	–	92,5
Et	−28	117	−21	64 (19 мм рт. ст.)	–	159
Ph	107	разлаг. 280	173	–	121,8 (возг.)	204 (10 мм рт. ст.)

или

$$Zn + HgR_2 \longrightarrow ZnR_2 + Hg$$

Ковалентные ZnR_2 представляют собой неполярные жидкости или низкоплавкие твердые вещества (табл. 29.4). Они всегда мономерны в растворе и характеризуются линейной координацией атома цинка C–Zn–C. Они очень чувствительны к действию воздуха. Соединения с малой молекулярной массой самопроизвольно воспламеняются, образуя дым из ZnO. Их реакции с водой, спиртами, аммиаком и т.д. протекают так же, как у реактивов Гриньяра (т. 1, с. 132), однако менее бурно. Важное отличие состоит в том, что они не реагируют с CO_2. Действительно, их часто получают в атмосфере этого газа.

Кадмийорганические соединения обычно получают из соответствующих реактивов Гриньяра:

$$CdX_2 + 2RMgX \longrightarrow CdR_2 + 2MgX_2$$

а затем, если нужно:

$$CdR_2 + CdX_2 \longrightarrow 2RCdX$$

Они термически менее устойчивы, чем их цинковые аналоги, однако в целом менее реакционноспособны (обычно не воспламеняются на воздухе). Их наиболее важной областью применения (см. также [38]) — синтез кетонов из хлорангидридов кислот:

$$2R'COCl + CdR_2 \longrightarrow 2R'COR + CdCl_2$$

Использование реактивов Гриньяра здесь нецелесообразно, так как они реагируют далее с кетонами.

Известно огромное число ртутьорганических соединений. Они в основном имеют тот же состав, что и соединения цинка и кадмия, т.е. RHgX и HgR_2. Их можно получить действием амальгамы натрия на RX:

$$2Hg + 2RX \longrightarrow HgR_2 + HgX_2$$

$$HgCl_2 + 2Na \longrightarrow Hg + 2NaCl$$

Чаще их синтезируют действием реактивов Гриньяра на $HgCl_2$ в ТГФ:

$$RMgX + HgCl_2 \longrightarrow RHgCl + MgXCl$$

$$RMgX + RHgCl \longrightarrow HgR_2 + MgXCl$$

или просто взаимодействием HgX_2 с углеводородом:

$$HgX_2 + RH \longrightarrow RHgX + HX \quad \text{(меркуризация)}$$

Соединения RHgX — это кристаллические вещества, а HgR_2 — очень ядовитые жидкости или низкоплавкие твердые вещества (см. табл. 29.4). Они преимущественно ковалентные, за исключением $X = F^-$, NO_3^- или SO_4^{2-}, когда образуются растворимые в воде ионные соединения $[RHg]^+X^-$. Эти соединения привлекают внимание по нескольким причинам. Постоянный стимул их изучения — поиск фармакологически важных лекарств, а легкость методов получения в сочетании с их замечательной устойчивостью по отношению к действию воздуха и воды привели к их широкому применению в исследованиях механизмов реакций. Они отличаются от органических производных цинка, кадмия и элементов 2-й группы своей устойчивостью, которая обусловлена чрезвычайной слабостью связи Hg–O, а не прочностью связи Hg–C. На самом деле последняя связь слабая (обычно лишь ~60 кДж · моль$^{-1}$), и ртутьорганические соединения термически и фотохимически неустойчивы. В некоторых случаях их нужно хранить при низких температурах и в темноте. Из-за малой прочности этой связи ртуть можно заместить многими металлами, которые образуют более прочные связи M–C. Получение производных других металлов (например, цинка и кадмия, как указано выше) представляет наиболее важную область применения этих соединений.

Оказалось, что все соединения RHgX и HgR_2 построены из линейных групп R–Hg–X или R–Hg–R, которые образуются за счет *sp*-гибридизации орбиталей атома металла[1]. В некоторых случаях для достижения линейности требуется полимеризация. Так, например, *o*-фениленртуть, формулу которой можно представить как

Hg
Hg

[1] Другая возможность — это *ds*-гибридизация и минимизация взаимодействия между *d*-орбиталями металла и несвязывающими *p*-орбиталями лигандов, см. с. 351–352 в [32].

на самом деле является циклическим тримером (рис. 29.5, *а*) [39]. Ртутьорганические соединения мало склонны к координации еще одного лиганда. К исключениям относятся трехкоординационные $[HgMe(bipy)]NO_3$ [40] и [HgR(Hdz)](Hdz-дитизонат) [41], Т-образный [Hg(2-pyridylphenyl)Cl] [42] (рис. 29.5 *б, в, г*) и тетраэдрический $[HgMe(np_3)]^+$ (np_3 — «треногий» фосфин $N\{CH_2CH_2PPh_2\}_3$) [43].

Среди разнообразных и полезных для синтеза реакций — поглощение алкенов (олефинов) метанольными растворами солей (в частности, ацетата) Hg^{II}. Продукты представляют собой не π-комплексы, а соединения с σ-связями, например:

$$R_2C{=}CR_2 + HgX_2 \rightleftharpoons X{-}CR_2{-}CR_2{-}Hg{-}X$$

$$X{-}CR_2{-}CR_2{-}Hg{-}X \xrightarrow[(-HX)]{MeOH} MeO{-}CR_2{-}CR_2{-}Hg{-}X$$

При подкислении, например действием HCl, происходит регенерация алкена:

$$R_2C(OMe)C(HgX)R_2 + HCl \longrightarrow R_2C{=}CR_2 + MeOH + HgXCl$$

Метанольные растворы Hg^{II} также поглощают CO; продукты типа XHgC(=O)OMe тоже содержат σ-связи.

Такое же нежелание образовывать π-связи наблюдается и в циклопентадиенилах ртути, таких как $[Hg(\eta^1\text{-}C_5H_5)_2]$ и $[Hg(\eta^1\text{-}C_5H_5)X]$. Поскольку они фоточувствительны, а монокристаллы получить трудно, структурная информация получена в основном из данных ИК спектроскопии и ЯМР. Они показывают, что циклы моногапто-координированы, а молекулы стереохимически нежесткие (подвижные), т.е. место присоединения ртути к циклу быстро меняется (в масштабах времени в ЯМР) так, что пять атомов углерода неразличимы — явление «вращения» цикла. В случае $[Hg(\eta^1\text{-}C_5H_4PPh_3)I_2]_2$ оказалось возможным выполнить рентгеноструктурный анализ [44], который подтвердил наличие σ-связи Hg–C (рис. 29.6).

а — 0,210 нм

б — 0,243 нм; 126°; 69°; 164°; 0,207 нм; 0,224 нм

в — 0,266 нм; 118°; 74°; 168°; 0,210 нм; 0,237 нм

г — 0,263 нм; 107°; 73°; 178°; 0,231 нм; 0,207 нм

Рис. 29.5. *а* — Тример *о*-фениленртути; *б* — плоский катион в $[HgMe(bipy)]NO_3$; *в* — дитизонат фенилртути(II); *г* — приблизительно Т-образный [Hg(2-pyridylphenyl)Cl]

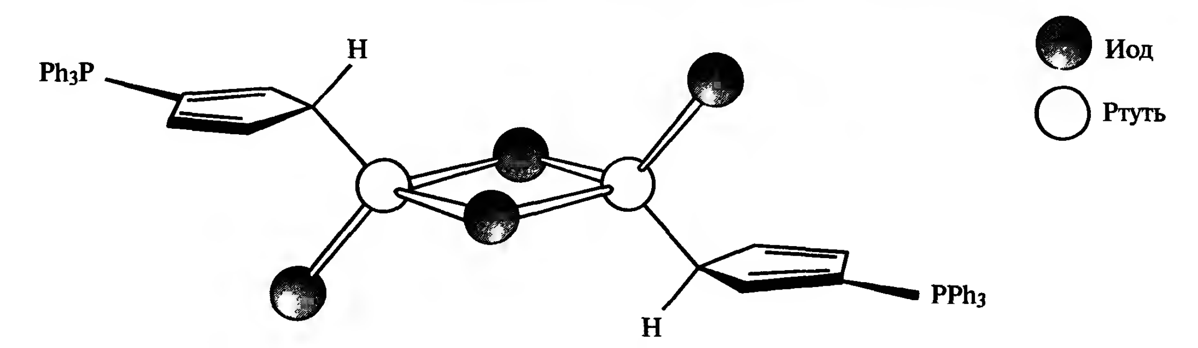


Рис. 29.6. Структура $[Hg(\eta^1\text{-}C_5H_4PPh_3)I_2]_2$; показана тетраэдрическая координация атомов ртути и присоединенные к ним атомы углерода

29.3.7. Биологическая роль элементов 12-й группы и их воздействие на окружающую среду [45, 46, 46а]

Удивительный контраст заключается в том, что если цинк относится к наиболее важным биологически активным элементом и совершенно необходим для всех форм жизни [47], то кадмий и ртуть не обладают полезной биологической активностью и относятся к наиболее ядовитым элементам.

Тело взрослого человека содержит ~2 г цинка, но поскольку цинксодержащие ферменты присутствуют в большинстве клеток, его концентрация очень мала, и понимание его значения поэтому пришло довольно поздно. Наибольшее внимание привлекают два цинксодержащих фермента: карбоксипептидаза А и карбоангидраза.

Карбоксипептидаза А катализирует гидролиз концевой пептидной связи в белках в процессе пищеварения:

$$\text{---NH—CH(R)—C(=O)—NH—CH(CH}_2\text{Ph)—C(=O)O}^-$$

$$\downarrow +H_2O \ \text{фермент}$$

$$\text{---NH—CH(R)—C(=O)O}^- + H_3\overset{+}{N}\text{—CH(CH}_2\text{Ph)—C(=O)O}^-$$

Она имеет молекулярную массу ~34 000 и содержит атом цинка, тетраэдрически координированный двумя гистидиновыми атомами азота, карбоксильным атомом кислорода глутаматного остатка и молекулой воды. Точный механизм ее действия до конца не ясен, несмотря на интенсивное изучение модельных систем [48]. Однако принято считать, что первой стадией является координация концевого пептида к атому цинка посредством группы >C=O. В результате ее поляризации на атоме углерода появляется положительный заряд, что делает его восприимчивым к нуклеофильной атаке. Вслед за этой атакой, вероятно, группой –OH присоединенной молекулы воды происходит протонная перегруппировка и разрыв пептидной связи C–N [49]. Предлагаются и другие варианты, такие как атака карбоксильной группы второго глутаматного остатка фермента. В любом случае очевидно, что конформация фермента способствует образованию гидрофобного «кармана» рядом с атомом цинка, который заключает неполярную боковую цепь гидролизуемого белка, и что белок занимает правильное положение благодаря образованию водородных связей с соответствующими группами фермента.

Карбоангидраза была первым из открытых (1940 г.) цинксодержащих металлоферментов, несколько ее форм широко распространены в растениях и животных. Она катализирует обратимую реакцию:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$

В эритроцитах млекопитающих (красных кровяных клетках) прямая реакция (гидратация) протекает при поглощении CO_2 кровью в тканях, а обратная реакция (дегидратация) идет, когда CO_2 затем высвобождается в легких. Фермент увеличивает скорости этих реакций примерно в миллион раз.

Молекулярная масса фермента составляет ~30 000. Примерно сферическая молекула содержит один атом цинка, расположенный в глубоком «кармане» белка, который содержит также несколько молекул воды, расположенных в таком же порядке, как в кристаллах льда. Этот атом цинка коор-

динирован тетраэдрически тремя имидазольными атомами азота и молекулой воды. Точные детали действия фермента не установлены, однако кажется вероятным, что координированная молекула H_2O ионизируется с образованием $Zn–OH^-$, а нуклеофил OH^- затем реагирует с атомом углерода CO_2 (который может удерживаться в правильном положении водородными связями двух его атомов кислорода) с образованием HCO_3^-. Это эквивалентно замене медленной гидратации CO_2 водой быстрой реакцией

$$CO_2 + OH^- \longrightarrow HCO_3^-$$

Данная реакция обычно требует высокого значения pH. Таким образом, роль фермента заключается в создании подходящего окружения внутри белкового «кармана», способствующего диссоциации координированной молекулы H_2O при pH 7, степень которой иначе была бы слишком низкой.

Позднее была установлена функция цинка в белках, отвечающих за распознавание последовательности оснований в ДНК и, следовательно, регулирующих перенос генетической информации в ходе репликации ДНК. Эти белки с так называемыми «цинковыми пальцами» содержат 9 или 10 ионов Zn^{2+}, каждый из которых, координируясь с четырьмя аминокислотами, стабилизирует выступающую складку («палец») белка. Белок обертывается вокруг двойной спирали ДНК, при этом каждый из «пальцев» связывается с ДНК. Их расположение совпадает с последовательностью оснований в ДНК, что обеспечивает точное распознавание [50].

Кадмий очень токсичен и накапливается в организме преимущественно в почках и печени. Продолжительное воздействие даже при малых концентрациях приводит к дисфункции почек. Его действие основано на связывании группы –SH цистеиновых остатков в белках и ингибировании SH-ферментов. Он может также ингибировать действие цинксодержащих ферментов, замещая цинк.

Токсичное действие ртути известно давно [5]; использование $HgCl_2$ в качестве яда уже упоминалось. Применение солей ртути в производстве фетра[1)] для шляп и накопление пыли в плохо вентилируемых мастерских при последующей сушке приводило к нервному заболеванию, известному как «шляпная лихорадка» и, возможно, породило выражение «сумасшедший, как шляпник» в смысле «сошедший с ума», «не в своем уме».

Сам металл, имеющий высокое давление паров, также ядовит. Он вызывает головную боль, судороги, воспаление мочевого пузыря и потерю памяти. Альфредом Штоком (т. 1, с. 150) документально описан случай, когда постоянное использование ртути в вакуумных системах, которые он применял при изучении гидридов бора и кремния, заставило его страдать в течение многих лет. Об этом случае позднее стало широко известно, и необходимость осторожности и хорошей вентиляции была оценена во многом благодаря подробному описанию Штоком в 1926 г. своих опытов.

Намного опаснее металлической ртути и ее неорганических соединений ртутьорганические соединения, из которых самый вездесущий ион метилртути $HgMe^+$ [51]. Он и другие ртутьорганические соединения легче поглощаются желудочно-кишечным трактом, чем соли Hg^{II}, из-за лучшей способности проникать сквозь биомембраны. Они концентрируются в крови и дают более быстрое и постоянное воздействие на мозг и центральную нервную систему (несомненно, из-за связывания с группами –SH в белках). Природные анаэробные бактерии в донных отложениях морей и озер способны метилировать неорганическую ртуть (группа Co–Me в витамине B_{12} может передать ртути группу Me), которая затем концентрируется в планктоне и попадает в пищевую цепь рыб.

Болезнь Минамата в 1952 г. в Японии, когда умерли 52 человека, возникла из-за того, что рыба, которая составляла основу питания в небольшой рыбацкой общине, содержала слишком высокую концентрацию ртути в виде MeHgSMe. Было выяснено ее происхождение: на местной химической фабрике соли Hg^{II} использовали (неэффективно) для катализа при производстве ацетилена из ацетальдегида, а отходы затем сливали в море. Доказательство подобного бактериального продуцирования ртутьорганических соединений получили в Швеции, где было установлено метилирование Hg^{II} в отходах бумажных фабрик. Использование ртутьорганических соединений для фунгицидного покрытия семян также приводило к несчастным случаям во многих частях света (если семена затем съедали).

Ясно, что бактерии выработали сопротивляемость к тяжелым металлам, и процесс детоксикации начинается и контролируется металлорегуляторными белками, которые способны селективно распознавать ионы металлов. MerR — небольшой белок, связанный с ДНК, который обладает необыкновенной чувствительностью к Hg^{2+}. Металл, очевидно, связывается с атомами серы цистеина. Это обстоятельство стало главным стимулом для проведения недавних работ по химии связи Hg–S [32].

1) Очевидно, было полезно добавлять Hg^{II} к разбавленной HNO_3, чтобы сделать шероховатой поверхность шерсти животных, используемой при производстве фетра — нетканого материала из беспорядочно ориентированных шерстинок.

Публичное обсуждение ядовитости ртути привело к более жесткому контролю за использованием ртутных ячеек в производстве хлора (с. 148; т. 1, с. 77–78). Было достигнуто существенное улучшение здоровья в этой отрасли промышленности, однако дополнительные затраты на выполнение более высоких стандартов заставили производителей переходить от ртутных ячеек к диафрагменным. В Японии этот переход стал требованием закона.

Литература

1 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Interscience, New York. Zn: Vol. 25, 1998, pp. 789–853; Cd: Vol. 4, 1992, pp. 748–760; Hg: Vol. 16, 1995, pp. 212–228.

2 H.J. Deiseroth, D. Toelstede, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **615**, 43–48 (1992).

3 H.J. Deiseroth, A. Strunk, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **575**, 31–38 (1989).

4 M. Farnsworth, *Cadmium Chemicals*, International Lead Zinc Research Org. Inc., New York, 1980, 158 pp.

5 C.A. McAuliffe (ed.), *The Chemistry of Mercury*, Macmillan, London, 1977, 288 pp.

6 B.J. Aylett, Group IIB, Chap. 30, pp. 187–328, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973.

7 J.J. Watkins, E.C. Ashby, *Inorg. Chem.*, **13**, 2350–2354 (1974).

8 W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1989; pp. 530–532.

9 N.N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, Chaps. 6 and 7, pp.111–181, Butterworths, London, 1968.

10 M. Hage-Ali, P. Siffert, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 43, Academic Press, San Diego, 1995; pp. 219–334.

11 *Semiconductors and Semimetals*. Vol. 18, Academic Press, San Diego, 1981, 388 pp. (теллуриды ртути и кадмия).

12 M. Hargittai, J. Tremmel, I. Hargittai, Inorg. Chem. **25**, 3163–3166 (1986).

13 R. Faggiani, R.J. Gillespie, J.E. Vekris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 517–518 (1986).

14 T. Staffel, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **548**, 45–54 (1987).

15 D.L. Reger, S.S. Mason, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10406–10407 (1993).

16 I.D. Brown, W.R. Datars, R.J. Gillespie, pp. 1–41 in *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum Press, New York, Vol. III, 1982.

17 R.J. Gillespie, P. Granger, K.R. Morgan, G.J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **23**, 887–891 (1984).

18 I.D. Brown, R.J. Gillespie, K.R. Morgan, Z. Tun, P.K. Ummat, *Inorg. Chem.*, **23**, 4506–4508 (1984).

19 R.H. Prince, Zinc and Cadmium Chap. 56.1, pp. 925–1045, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford, 1987.

20 D.P. Graddon, C.S. Khoo, *Polyhedron*, **7**, 2129–2133 (1988).

21 W.S. Rees Jr., D.M. Green, W. Hesse, *Polyhedron*, **11**, 1697–1699 (1992).

22 B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1546–1554 (1990).

23 T. Kitazawa, S. Nishikiori, A. Yamagishi, R. Kuroda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 413–415 (1992); T. Kitazawa, T. Kikoyama, M. Takeda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans., 3715–3720 (1995).

24 B.F. Abrahams, B.F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 60–61 (1990).

25 J. Kim, D. Whang, Y.-S. Kon, K. Kim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 637–638 (1994).

26 T. Kitazawa, M. Takeda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 309–310 (1993).

27 R.-J. Cheng, Y.-R. Chen, S.L. Wang, C.Y. Cheng, *Polyhedron*, **12**, 1353–1360 (1993).

28 K. Brodersen, H.-U. Hummel, Mercury, Chap. 56.2, pp. 1047–1130, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford, 1987.

29 L.P. Battaglia, A.B. Corradi, L. Antolini, T. Manfredini, L. Menabue, G.C. Pellacani, G. Ponticelli, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans., 2529–2533 (1986).

30 T.R. Griffiths, R.A. Anderson, *J. Chem. Soc., Faraday*, **86**, 1425–1435 (1990).

31 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 3, 1988; с. 388–406.

32 J.G. Wright, M.J. Natan, F.M. MacDonnell, D.M. Ralston, T.V. O'Halloran, *Prog. Inorg. Chem.*, **38**, 323–412 (1990).

33 M. Bochmann, K.J. Webb, A.K. Powell, *Polyhedron*, **11**, 513–516 (1992).

34 T. Alsina, W. Clegg, K.A. Fraser, J. Sola, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1010–1011 (1992).

35 L.H. Gade, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **32**, 23–40 (1993).

36 R.B. King, *Polyhedron*, **7**, 1813–1817 (1988).

37 J.L. Wardell, *Organometallic Compounds of Zinc, Cadmium and Mercury*, Chapman & Hall, London, 1985, 220 pp.

38 P.R. Jones, P.J. Desio, *Chem. Revs.*, **78**, 491–516 (1978).

39 D.S. Brown, A.G. Massey, D.A. Wickens, *Acta. Cryst.*, **B34**, 1695–1697 (1978).

40 A.J. Canty, B.M. Gatehouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2018–2020 (1976).

41 A.T. Hutton, H. M. N.H. Irving, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1113–1114 (1979).

42 E.C. Constable, T.A. Leese, D.A. Tocher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 570–571 (1989).

43 C.A. Ghilardi, P. Innocenti, S. Midollini, A. Orlandini, A. Vacca, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1691–1693 (1992).

44 N.L. Holy, N.C. Baenziger, R.M. Flynn, D.C. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7823–7824 (1976).

45 W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, Chichester 1994; pp. 242–266 (Zn) pp. 335–343 (Cd, Hg).

46 A.S. Prasad, *Biochemistry of Zinc*, Plenum Press, New York, 1993, 303 pp.

46a A. Sigel, H. Sigel (eds.) *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 34, *Mercury and its Effects on the Environment and Biology*, Dekker, New York, 1997, 604 pp.

47 D. Bryce-Smith, *Chem. Brit.*, **25**, 783–786 (1989); *ibid.* p. 1207.

48 E. Kimura, *Prog. Inorg. Chem.*, **41**, 443–491 (1994); E. Kimura, T. Koike, *Adv. Inorg. Chem.*, **44**, 229–261 (1997).

49 D.W. Christianson, W.N. Lipskomb, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 62–69 (1989).

50 N.P. Pavletich, C.O. Pabo, *Science*, **261**, 1701–1707 (1993).

51 S. Krishnamurthy, *J. Chem. Ed.*, **69**, 347–350 (1992).

18—2867

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

30 Лантаниды ($Z = 58–71$)

30.1. Введение [1]

Очень много недоразумений, касающихся элементов этой группы, связано с терминологией. Название «редкая земля» первоначально применялось для описания почти всех природных, но неизвестных оксидов, и вплоть до 1920 г. к редким землям относили даже ThO_2 и ZrO_2. Примерно в то же время этот термин начали применять для названия самих элементов, а не их оксидов, а также для обозначения той группы элементов, которые с большим трудом можно было отделить друг от друга. Указанные элементы по их способности к разделению традиционно классифицируют на две группы: «цериевую» или «легкие земли» (от La до примерно Eu) и «иттриевую» или «тяжелые земли» (от Gd до Lu). Значительно более легкий иттрий относят к «тяжелым землям», поскольку он имеет сравнимый ионный радиус и входит в состав тех же руд (обычно как основной компонент). В настоящее время к «редкоземельным элементам» принято относить 14 элементов от $_{58}$Ce до $_{71}$Lu. Обычно к ним относят еще $_{57}$La, а иногда также Sc и Y.

Чтобы избежать недоразумений, а также в связи с тем, что многие элементы на самом деле далеко не редкие, были введены термины «лантанид», «лантанон» и «лантаноид». Однако даже сейчас не существует общего соглашения относительно положения лантана, т.е. образуют ли эту группу элементы от La до Lu или от Ce до Lu. В этой главе термин «лантанид» и символ Ln будет относиться к 14 элементам от церия до лютеция включительно. Элементы 3-й группы — скандий, иттрий и лантан — уже рассматривались в гл. 20.

Лантаниды образуют самую большую в периодической системе совокупность элементов, встречающихся в природе. Их свойства настолько похожи, что с 1794 г., когда Ю. Гадолин выделил «оксид иттрия», который он принял за оксид одного нового элемента, вплоть до 1907 г., когда был открыт лютеций, было сделано почти сто заявлений об открытии относящихся к этому семейству новых элементов. Это неудивительно, так как в то время еще не существовало теста на индивидуальность элемента. На самом деле тогда просто не понимали, сколько же должно быть элементов, так как в периодической системе можно было поместить только один элемент, а именно лантан. К 1913 г. на основании работы Г. Мозли уже было установлено, что число элементов между La и Hf как раз равно четырнадцати. В 1918 г. Нильс Бор интерпретировал это как увеличение числа подуровней для главного квантового числа, равного четырем (полностью заполненному уровню отвечает 32 электрона, а не 18). Подробнее об этом сказано в дополнении 30.1; см. также табл. 30.1.

30.2. Элементы

30.2.1. Распространенность и нахождение в природе

За исключением неустойчивого ^{147}Pm (период полураспада 2,623 года), следы которого встречаются в урановых рудах, лантаниды на самом деле не относятся к редким. Церий ($6{,}6 \cdot 10^{-3}\%$ в земной коре) — 26-й элемент по распространенности. Его кларк составляет половину кларка хлора и пять кларков свинца. Даже тулий ($5 \cdot 10^{-5}\%$), самый редкий лантанид после прометия, в земной коре более распространен, чем иод.

Известно более 100 содержащих лантаниды минералов, но только два из них имеют промышлен-

Дополнение 30.1. История лантанидов [2–4]

В 1751 г. шведский минералог А. Кронстедт открыл тяжелый минерал, из которого в 1803 г. М. Клапрот в Германии и независимо от него Й. Берцелиус и В. Хизингер в Швеции выделили, как они предполагали, оксид нового элемента (или «землю»). Название этого оксида — *ceria, цериа* — было дано в честь незадолго до этого открытого астероида Церера. Впоследствии (в период с 1839 по 1843 гг.) шведский военный хирург и химик К. Мосандер доказал, что этот оксид, а также ранее открытый так называемый оксид иттрия (*yttria, иттриа*, с. 284) представляли собой смеси оксидов. К 1907 г. из этих смесей были выделены оксиды скандия, иттрия, лантана и тринадцати лантанидов (за исключением прометия). Названия по крайней мере четырех элементов были даны в честь городка Иттербю недалеко от Стокгольма (табл. 30.1).

Классические методы разделения лантанидов из водных растворов базируются на их следующих свойствах:

1) разнице в основности: при постепенном добавлении щелочи в первую очередь осаждаются менее основные гидроксиды тяжелых лантанидов;

2) различии в растворимости таких солей, как оксалаты, двойные сульфаты и двойные нитраты;

3) возможности перевода в другие степени окисления, отличные от + 3, например Ce^{IV}, Eu^{II}. Этот способ позволяет получить наиболее чистый продукт, однако он применим только в отдельных случаях. Что касается 1-го и 2-го методов, то чтобы процесс был эффективным, необходимы многократные повторения операций. Так, фракционную перекристаллизацию, случалось, проводили тысячи раз. (В 1911 г. американец С. Джеймс провел 15000 перекристаллизаций для получения чистого бромата тулия.)

Минералы, которые использовались для исследований в течение XIX в., были на самом деле редкими, а выделенные вещества не вызывали интереса за пределами лабораторий. Однако в 1891 г. австрийский химик С. фон Вельсбах изобрел газокалильную «сетку» из диоксида тория для улучшения светимости пламени каменноугольного газа (в то время этот газ применяли для освещения). Кусок хлопчатобумажной ткани или искусственного шелка требуемой формы смачивали в водном растворе нитрата соответствующего металла. Затем ткань сжигали, а нитраты переводили в оксиды. Использовали смесь из 99% ThO_2 и 1% CeO_2, причем состав смеси с того времени не менялся. Диоксид церия CeO_2 катализирует воспламенение газа и, по-видимому, из-за плохой теплопроводности ThO_2 частицы CeO_2 становятся более горячими и более яркими, чем без применения смеси. Огромный коммерческий успех сетки предопределил поиски тория во всем мире. Монацит — основная торийсодержащая руда — содержит около 45% Ln_2O_3 и редко более 12% ThO_2. Поэтому эти поиски выявили не только торий, но и лантаниды, которые оказались более распространенными, чем считалось ранее. Выделение тория сопровождалось получением большого количества лантанидов, в то время не нашедших широкого применения.

Сразу же начались поиски практического применения. Было обнаружено, что электролиз расплава хлорида того остатка, который получался после удаления тория, давал пирофорный «мишметалл» (около 50% Ce, 25% La, 25% других легких лантанидов). Последний с добавкой 30% Fe представлял собой идеальный легкий кремень. Кроме того, небольшие количества лантанидов применяли в специальных стеклах для контроля поглощения при определенных длинах волн. Этим исчерпывалось использование лантанидов вплоть до 1940-х гг. В то время существовала лишь небольшая потребность в чистых металлах, и из-за трудностей получения (высокие температуры плавления и легкая окисляемость) их образцы часто были загрязненными. Предпринимались также попытки обнаружить элемент 61, который до этого не был найден. В 1926 г. из Иллинойса и Флоренции появились неподтвержденные сообщения об открытии этого элемента, получившего временные названия *иллиний* и *флорентий*.

Во время войны 1939–1945 гг. были разработаны авиационные сплавы на основе магния с добавками лантанидов. Добавление небольшого количества мишметалла к чугуну вызывало выделение углерода в мелкодисперсном виде, а не в виде чешуек, что улучшало механические свойства. Однако, что более существенно с химической точки зрения, работы по ядерному делению, требующие полного удаления лантанидов из урановых и ториевых руд, а также то, что лантаниды составляют значительную долю продуктов деления, стимулировали резкое возрастание интереса к ним. Были разработаны экстракционные и ионообменные технологии, причем наиболее значительна работа Ф. Спеддинга с сотрудниками из университета штата Айова.

В 1947 г. Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориелл в Оук-Ридж (штат Теннеси) окончательно установили существование элемента 61 в продуктах распада ^{235}U. По предложению жены Кориелла этот элемент назвали *прометеем* (позднее, *прометием*) в честь Прометея, который, согласно греческой мифологии, похитил огонь с небес и принес его людям. Начиная примерно с 1955 г. индивидуальные лантаниды стали получать во все возрастающих количествах как в виде простых веществ, так и их соединений.

ное значение: монацит (смешанный фосфат лантана, тория и лантанидов) и бастнезит (фторокарбонат лантана и лантанидов $M^{III}CO_3F$). Монацит широко распространен во многих горных породах, но не образует больших скоплений. Из-за высокой плотности и инертности он концентрируется при выветривании в песчаных породах на морском побережье и в русле рек, часто в присутствии других подобным образом концентрированных минералов, например ильменита ($FeTiO_3$) и касситерита (SnO_2). Залежи монацита встречаются в южной Индии, в ЮАР, Бразилии, Австралии и Малайзии, и вплоть до 1960-х гг. они обеспечивали мировое производство лантана, лантанидов и тория. Однако впоследствии (1949 г.) было открыто очень большое месторождение бастнезита в го-

Таблица 30.1. Открытие оксидов элементов 3-й группы и лантанидов [2, 4]

Элемент	Первооткрыватель	Дата	Происхождение названия
Из оксида церия			
Церий, Ce	К. Мосандер	1839	В честь астероида Церера
Лантан, La	К. Мосандер	1839	От греч. λανθανειν — скрываюсь, прячусь
Празеодим, Pr	А. фон Вельсбах	1885	От греч. πρασιος + διδυμος — цвет зелени лука-порея + близнец
Неодим, Nd	А. фон Вельсбах	1885	От греч. νεος + διδυμος — новый + близнец — новый двойник
Самарий, Sm	Л. де Буабодран	1879	По названию минерала самарскит
Европий, Eu	Э. Демарсе	1901	От слова Европа
Из оксида иттрия			
Иттрий, Y	К. Мосандер	1843	По названию городка Иттербю
Тербий, Tb [а)]	К. Мосандер	1843	По названию городка Иттербю
Эрбий, Er [а)]	К. Мосандер	1843	По названию городка Иттербю
Иттербий, Yb	Ж. Мариньяк	1878	По названию городка Иттербю
Скандий, Sc	Л. Нильсон	1879	От слова Скандинавия
Гольмий, Ho	П. Клеве	1879	От лат. *Holmia* — Стокгольм
Тулий, Tm	П. Клеве	1879	От лат. *Thule* — самая северная земля
Гадолиний, Gd	Ж. Мариньяк	1880	В честь финского химика Ю. Гадолина
Диспрозий, Dy	Л. де Буабодран	1886	От греч. δυσπροσιτος — труднодоступный
Лютеций, Lu [б)]	Ж. Урбен А. фон Вельсбах С. Джеймс	1907	От лат. *Lutetia* — Париж

[а)] Тербий и эрбий раньше называли в обратном порядке.

[б)] Первоначально писали *lutecium*, в 1949 г. заменили на *lutetium*.

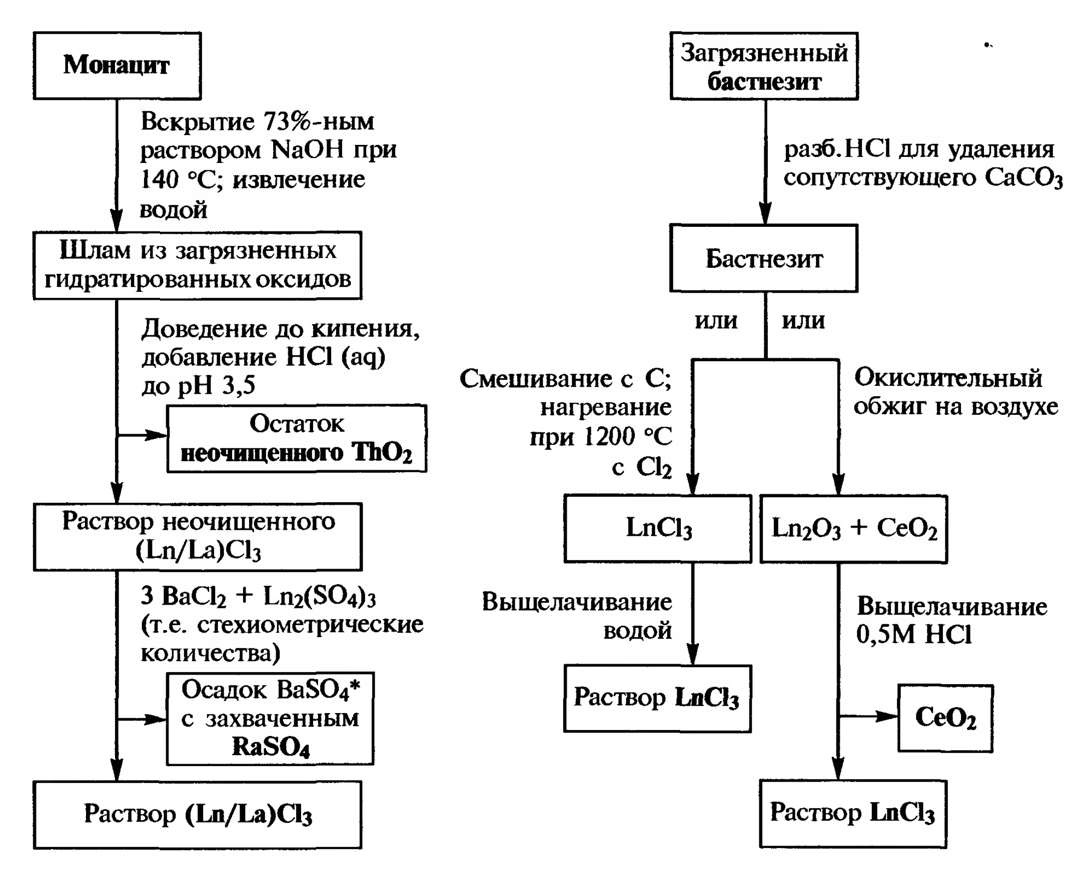
рах Сьерра-Невада (США). В настоящее время бастнезит в больших количествах добывают также в Китае, и он стал самым важным и единственным источником лантана и лантанидов.

В состав монацита и бастнезита входят церий, лантан, неодим и празеодим (в этом порядке), но, в то время как монацит обычно содержит около 5–10% ThO_2 и 3% иттриевых земель, эти элементы и тяжелые лантаниды практически отсутствуют в бастнезите. Хотя сам торий слабо радиоактивен, но он загрязнен значительно более активными дочерними элементами, например ^{228}Ra, поэтому переработка монацита требует большой осторожности. При переработке бастнезита подобная проблема не возникает.

30.2.2. Получение и применение простых веществ [5–8]

При обычном обогащении минералов получают концентраты с чистотой более 90%. Их можно вскрывать или кислотным, или щелочным методом, причем в настоящее время предпочтение отдается последнему методу. Детали процесса переработки в значительной мере зависят от типа руды и от требуемой степени разделения металлов; на рис. 30.1 приведены блок-схемы типичных процессов переработки монацита и бастнезита и получения растворов смесей хлоридов. На следующей стадии для выделения индивидуальных металлов ранее при необходимости применяли классические методы (см. дополнение 30.1). Так, для отделения лантана до сих пор применяют фракционную кристаллизацию двойного нитрата $2NH_4NO_3 \cdot La(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$. Однако в настоящее время разделение в большом масштабе можно проводить экстракционными методами [7, 9]; например, три-*н*-бутилфосфатом $(Bu^nO)_3PO$ из водных растворов нитратов (часто в присутствии керосина в качестве инертного разбавителя). Растворимость Ln^{III} в трибутилфосфате возрастает с ростом атомного номера. Преимуществом процесса, идеального при неизменных реагентах и продуктах, является его непрерывность.

Альтернативный процесс для получения высокочистых веществ или для малотоннажного производства — ионнообменная технология, которая находит все более широкое применение. Следует отметить, что наилучшим методом служит вытеснительная хроматография. С этой целью обычно используют две отдельные колонки, заполненные катионитом. В первую колонку подают смесь Ln^{III}, а во вторую (проявительную) — так называемый «удерживающий ион», например Cu^{II} (применяют также Zn^{II} и Fe^{III}). Затем колонки объединяют, после чего через них пропускают водный раствор (элюент) комплексообразующего соединения (чаще всего триаммониевой соли $edta^{4-}$), и Ln^{III}



* Осадок содержит ^{228}Ra — дочерний элемент тория и активный γ-излучатель; следует обращаться с осторожностью.

Рис. 30.1. Блок-схема технологического процесса извлечения лантанидов

вытесняется из первой колонки (частицы, отмеченные чертой сверху, адсорбированы на смоле)

$$\overline{Ln^{3+}} + (NH_4)_3(edta \cdot H) \rightleftharpoons \overline{3(NH_4^+)} + Ln(edta \cdot H)$$

Равновесие в любой точке колонки постепенно смещается вправо по мере поступления свежего раствора комплексообразующего вещества и удаления продуктов реакции. Раствор, содержащий $Ln(edta \cdot H)$ и $(NH_4)_3(edta \cdot H)$, затем поступает в проявительную колонку, в которой ион Cu^{II} вытесняется, а Ln^{III} повторно осаждается в виде компактной зоны в верхней части колонки:

$$\overline{3Cu^{2+}} + 2Ln(edta \cdot H) \longrightarrow \overline{2Ln^{3+}} + Cu_3(edta \cdot H)_2$$

Это происходит потому, что катион Cu^{II}, по размеру меньший, чем Ln^{III}, способен образовывать с $(edta \cdot H)^{3-}$ в растворе комплекс сравнимой устойчивости, хотя заряд у этого катиона меньше. Катион Cu^{II} служит также для удерживания комплексообразующего агента в растворимой форме. Если бы смола была в H^+-форме, то кислота $edta \cdot H_4$ осаждалась бы на смоле и загрязняла ее. Состав элюента необходимо тщательно контролировать, даже если использовать Cu^{II}. Концентрация edta не должна превышать 0,015 M (в противном случае образуется осадок $Cu_2(edta) \cdot 5H_2O$). Кроме того, чтобы способствовать образованию более растворимой соли с $(edta \cdot H)^{3-}$, используется кислая, а не средняя (с $edta^{4-}$) аммониевая соль.

Как только ионы Ln^{III} адсорбировались на смоле, они снова вытесняются катионами NH_4^+, находящимися в элюенте. Сродство ионов Ln^{III} к смоле уменьшается с ростом атомного номера, но настолько незначительно, что элюирование в проявительной колонке только катионами NH_4^+ не позволило бы эффективно различать отдельные лантаниды друг от друга. Однако значения $\Delta G°$ (и, следовательно, $\lg K$) образования комплексов $Ln(edta \cdot H)$ постепенно возрастают в ряду лантанидов, в целом на 25% при переходе от Ce^{III} к Lu^{III}. Таким образом, в присутствии комплексообразователя переходить из адсорбированной фазы в раствор существенно более склонны тяжелые, а не легкие лантаниды. В результате вытеснение адсорбированных на смоле ионов Ln^{III} приводит к концентрированию в растворе катионов более тяже-

лых элементов. Ионы Ln^{III} проходят через проявительную колонку в виде зоны, причем процессы осаждения и растворения повторяются многократно (наиболее эффективно в автоматическом процессе фракционирования), что приводит к концентрированию в растворе более тяжелых членов ряда. В результате, после того как ионы меди выходят из колонки, появляются лантаниды, причем первыми идут самые тяжелые. Их можно осадить из элюента в виде нерастворимых оксалатов и затем прокалить до оксидов.

Выше уже рассматривалось получение мишметалла электролизом расплава $(Ln,La)Cl_3$, а также отмечались трудности получения чистых металлов из-за высоких температур плавления и склонности к окислению (см. дополнение 30.1). Применяют два метода получения металлов.

1. *Электролиз расплавов солей.* Смесь $LnCl_3$ с NaCl или $CaCl_2$ расплавляют и подвергают электролизу в стальной ячейке с графитовой или огнеупорной футеровкой. Ячейка служит катодом, а графитовый стержень — анодом. Этот метод применяется, в первую очередь, для получения мишметалла, более легкого и плавящегося при более низкой температуре церия, а также самария, европия и иттербия, для которых 2-й метод дает ионы Ln^{II}.

2. *Металлотермическое восстановление.* Этот метод заключается в восстановлении безводных галогенидов металлическим кальцием. Более предпочтительны фториды, поскольку они негигроскопичны, а получаемый CaF_2 устойчив, в отличие от других галогенидов кальция, кипящих при температурах, которые достигаются при проведении процесса. Смесь $(LnF_3 + Ca)$ нагревают в атмосфере аргона в танталовом тигле до температуры на 50° выше температуры плавления лантанида. После завершения реакции загрузку охлаждают, а шлак и металл (97–99% чистоты) по отдельности измельчают. Основной примесью является кальций, который удаляют плавкой под вакуумом. Этот метод применим для всех лантанидов за исключением самария, европия и иттербия.

В 1995 г. суммарный объем мирового производства «оксидов редкоземельных элементов» составил 68 тыс. т, из которых на долю Китая и США приходится 30 и 29 тыс. т бастнезита соответственно. Небольшие количества монацита были получены в Австралии (как побочный продукт производства TiO_2) и Индии. В основном продукт применяется без разделения на индивидуальные лантаниды. Основные области применения — производство низколегированных сталей для труб и листового металла. Добавки < 1% Ln/La в виде мишметалла или силицидов значительно увеличивают прочность и улучшают обрабатываемость стали. Кроме того, различные смешанные оксиды металлов применяются как катализаторы крегинга нефти. Чтобы избежать образования дегтеобразных отложений, стенки «самоочищающихся» бытовых печей в Великобритании обрабатывают с помощью CeO_2. Диоксид церия различной чистоты применяют также для полировки стекол. В небольших масштабах мишметалл используют в магниевых сплавах для изготовления легких кремней, сплавы Ln/Co — при создании постоянных магнитов, а оксиды индивидуальных лантанидов применяют в качестве люминофоров для телевизионных экранов и других подобных флуоресцирующих поверхностей.

В настоящее время доступность и относительно низкая стоимость высокочистых лантанидов (а также иттрия и лантана) стимулировали поиски новых возможных областей применения, главным образом в химии твердого тела (топливные элементы на твердых оксидах, новые люминофоры и, что наиболее важно, высокотемпературные сверхпроводники, с. 505).

30.2.3. Свойства элементов и простых веществ

Простые вещества представляют собой достаточно мягкие серебристые (кроме бледно-желтых европия и иттербия, т. 1, с. 114) металлы. Их твердость возрастает слева направо в ряду лантанидов. Для большинства металлов характерен полиморфизм, причем наиболее распространена гексагональная плотнейшая упаковка. Хотя структуры этих металлов основаны на типичных плотноупакованных решетках, их проводимость существенно ниже по сравнению с другими металлами с плотнейшими упаковками.

Наиболее важные свойства элементов и простых веществ приведены в табл. 30.2. Чередование числа стабильных изотопов для элементов с четными и нечетными порядковыми номерами находит отражение в колебаниях распространенности между четными и нечетными элементами (т. 1, с. 12), а также в точности определения их атомных масс (т. 1, с. 24).

Электронные конфигурации свободных атомов определяются с трудом из-за сложности атомных спектров, однако полагают что почти для всех элементов электронная конфигурация следующая: $[Xe]4f^n5d^06s^2$. К исключениям относятся:

1) церий, для которого резкое сжатие и уменьшение энергии $4f$-орбиталей сразу же после

лантана недостаточно, чтобы избежать заполнения 5*d*-подуровня.

2) гадолиний, что отражает устойчивость наполовину заполненного 4*f*-подуровня;
3) лютеций, у которого 4*f*-подуровень заполнен.

Однако только для церия это обстоятельство имеет заметное воздействие на химию водных растворов (см. ниже), которая в остальных случаях имеет дело с частицами, где степень окисления атомов составляет + 3 (закономерное изменение конфигурации от $4f^1$ (Ce^{III}) до $4f^{14}$ (Lu^{III})). Следует отметить, что монотонное изменение демонстрируют все свойства, для которых характерно сохранение конфигурации $4f^n$ по всему ряду. В противном случае наблюдаются существенные отклонения от монотонности. Это наглядно иллюстрирует изменение размеров частиц (рис. 30.2). С одной стороны, радиусы ионов Ln^{III} изменяются монотонно от La^{III} (включенного для полноты картины) до Lu^{III}. Это «лантанидное сжатие» объясняется тем, что, хотя увеличение заряда ядра компенсируется одновременным увеличением суммарного заряда электронов, направленность 4*f*-орбиталей приводит к неполному экранированию $4f^n$-электронами как самих себя, так и других электронов от заряда ядра. Таким образом, каждое увеличение заряда ядра на единицу приводит к общему возрастанию притяжения всей электронной оболочки, так что размер каждого иона слегка уменьшается по сравнению с ионом предшествующего элемента. С другой стороны, хотя металлические радиусы изменяются в целом подобным же образом, для европия и иттербия наблюдаются резкие отклонения. Причина в том, что кристаллическая решетка большинства лантанидов образована ионами Ln^{III} с конфигурацией $4f^n$ и тремя электронами в 5*d*/6*s* зоне проводимости. Металлические европий и иттербий образованы преимущественно более крупными ионами Ln^{II} с конфигурацией $4f^{n+1}$ и только двумя электронами в зоне проводимости. Меньшее по величине и противоположное по знаку отклонение для церия обусловлено присутствием ионов, степень окисления которых несколько выше + 3. Подобные нарушения монотонности обнаружены и у других свойств металлов, особенно для европия и иттербия.

Сжатие в результате заполнения 4*f*-подуровня электронами, конечно же, не является исключитель-

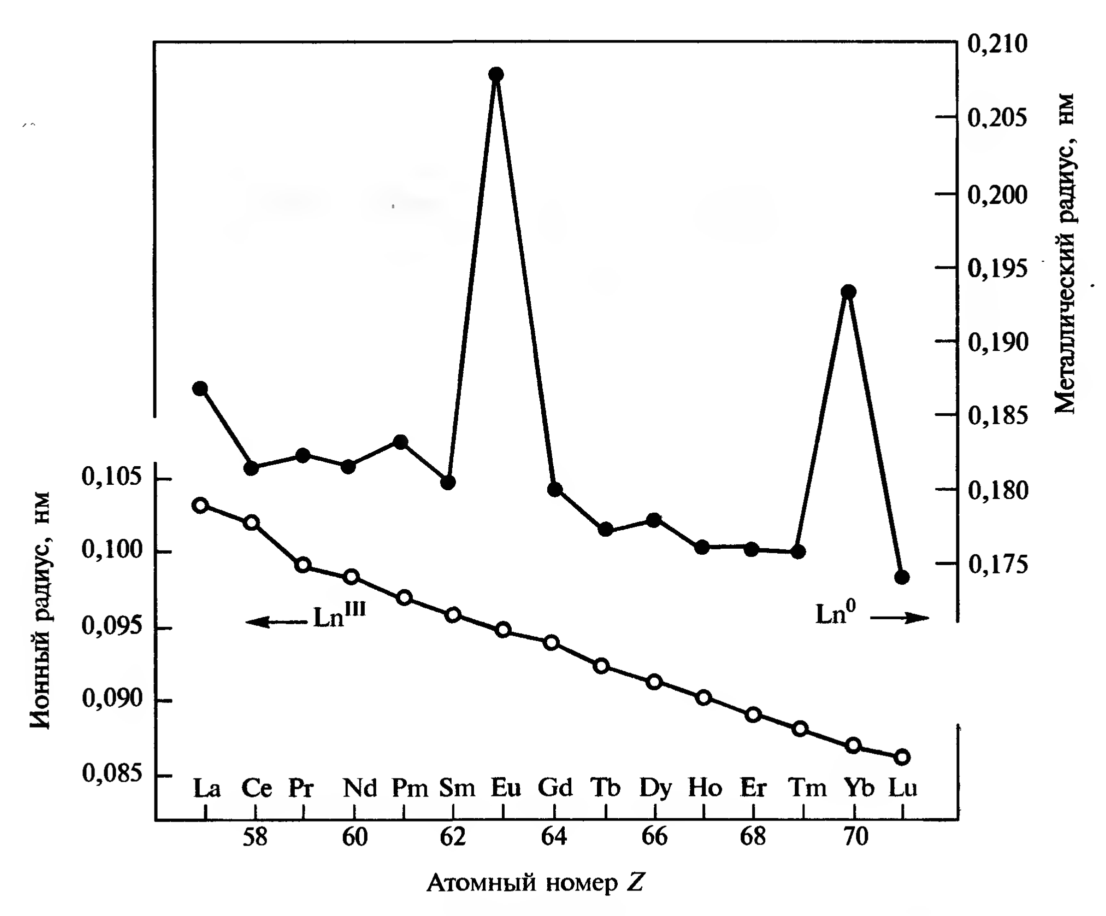


Рис. 30.2. Изменение металлических радиусов и ионных радиусов для трехзарядных катионов лантана и лантанидов. Другие данные для Ln^{II} и Ln^{IV} даны в табл. 30.2

Таблица 30.2. Некоторые свойства лантанидов

Свойство	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm
Атомный номер	58	59	60	61	62
Число природных изотопов	4	1	7	–	7
Конфигурация внешних электронов	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^3 6s^2$	$4f^4 6s^2$	$4f^5 6s^2$	$4f^6 6s^2$
Атомная масса	140,116(1)	140,90765(2)	144,24(3)	–	150,36(3)
Металлический радиус (КЧ 6), нм	0,1818	0,1824	0,1814	0,1834	0,1804
Ионный радиус (КЧ 6), нм					
IV	0,087	0,085	–	–	–
III	0,102	0,099	0,0983	0,097	0,0958
II	–	–	0,129 [а)]	–	0,122 [б)]
E° (M^{4+}/M^{3+}), В	1,72	3,2 [в)]	4,9 [в)]	–	–
E° (M^{3+}/M^{2+}), В	–	–	2,6	–	−1,55
E° (M^{3+}/M), В	−2,34	−2,35	−2,32	−2,29	−2,30
Т. пл., °С	798	931	1021	1042	1074
Т. кип., °С	3433	3520	3074	(3000)	1794
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	5,2(±1,2)	11,3(±2,1)	7,13	–	8,9(±0,4)
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	398	331	289	–	165(±17)
$\Delta H_{обр}$ (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$	419	356	328	301	207
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$					
1-я	541	522	530	536	542
2-я	1047	1018	1034	1052	1068
3-я	1940	2090	2128	2140	2285
$\Delta H_{гидр}$ (Ln^{3+}), кДж · моль$^{-1}$	3370	3413	3442	3478	3515
Плотность (25 °С), г · см$^{-3}$	6,770	6,773	7,007	–	7,520
Удельное сопротивление (25 °С), мкОм · см	73	68	64	(50)	88

а) КЧ 8.
б) КЧ 7.
в) Приблизительные значения, поскольку частицы M^{IV} неустойчивы в водном растворе.

ным. Подобные уменьшения размеров наблюдаются в любом периоде периодической системы. Например, в блоке *d*-элементов ионные радиусы уменьшаются на 0,0205 нм от Sc^{III} до Cu^{III} и на 0,015 нм от Y^{III} до Ag^{III}. Значение лантанидного сжатия определяется его следствиями.

1) Уменьшение размеров ионов Ln^{III} при переходе от одного лантанида к следующему позволяет разделять эти элементы, однако незначительность и монотонность уменьшения размеров затрудняет разделение.
2) В результате лантанидного сжатия ионный радиус Ho^{III} почти равен ионному радиусу Y^{III}, вот почему этот значительно более легкий элемент всегда сосуществует с тяжелыми лантанидами.
3) В целом лантанидное сжатие по величине подобно увеличению размеров, которое наблюдается при переходе от первого ко второму переходному ряду, и, следовательно, которое можно ожидать при переходе от второго к третьему ряду. Наличие лантанидов почти полностью компенсирует этот эффект. Результат, как уже отмечалось в предыдущих главах, состоит в том, что в каждой группе переходных элементов второй и третий члены подобны по размерам и свойствам.

Окислительно-восстановительные процессы, связанные с изменением в заселенности 4*f*-подуровня, варьируют по ряду лантанидов немонотонно. Количественные данные на основании прямых измерений далеко не полные, однако можно использовать термодинамические циклы (циклы Борна–Габера) [10]. Значения энтальпий атомизации ($\Delta H_{обр}$) и энергий ионизации приведены в табл. 30.2, а изменения I_3 и ΣI продемонстрированы на рис. 30.3. Третья энергия ионизации I_3 отвечает одноэлектронному переходу $4f^{n+1}(Ln^{2+}) \rightarrow 4f^n(Ln^{3+})$. Близкое сходство этих двух кривых указывает на то, что этот переход является доминирующим фактором в

Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
63	64	65	66	67	68	69	70	71
2	7	1	7	1	6	1	7	2
$4f^7 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^9 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$
151,964(1)	157,25(3)	158,92534(2)	162,50(3)	164,94032(2)	167,26(3)	168,93421(2)	173,04(3)	174,967(1)
0,2084	0,1804	0,1773	0,1781	0,1762	0,1761	0,1759	0,1933	0,1738
–	–	0,076	–	–	–	–	–	–
0,0947	0,0938	0,0923	0,0912	0,0901	0,0890	0,0880	0,0868	0,0861
0,117	–	–	0,107	–	–	0,103	0,102	–
–	–	3,1 [в)]	5,4 [в)]	–	–	–	–	–
−0,35	–	–	−2,5	–	–	−2,3	−1,05	–
−1,99	−2,28	−2,31	−2.29	−2,33	−2,32	−2,32	−2,22	−2,30
822	1313	1365	1412	1474	1529	1545	819	1663
1429	3273	3230	2567	2700	2868	1950	1196	3402
–	–	–	–	–	–	–	3,35	–
176	301	293	280	280	280	247	159	414
178	398	389	291	301	317	232	152	–
547	595	569	567	574	581	589	603	513
1085	1172	1112	1126	1139	1151	1163	1175	1341
2425	1999	2122	2230	2221	2207	2305	2408	2054
3547	3571	3605	3637	3667	3691	3717	3739	3760
5,234	7,900	8,229	8,550	8,795	9,066	9,321	6,965	9,840
90	134	114	57	87	87	79	29	79

определении формы кривой ΣI. Изменение I_3 по ряду лантанидов на самом деле типично для изменения энергии любого процесса, включающего восстановление Ln^{3+} до Ln^{2+} (например, $-\Delta H_{обр}$, относящейся главным образом к переходу $4f^{n+1}6s^2 \rightarrow 4f^n 5d^1 6s^2$). Оно характеризуется увеличением энергии сначала по мере заполнения $4f$-орбиталей по одному электрону, при этом устойчивость $4f$-подуровня возрастает из-за увеличения заряда ядра (La → Eu), а затем снова, когда каждая $4f$-орбиталь заполняется двумя электронами (Gd → Lu). Провалы на Gd и Lu отражают легкость, с которой можно удалить единственный электрон, избыточный по сравнению с устойчивыми $4f^7$- и $4f^{14}$-конфигурациями. На основании тщательного рассмотрения межэлектронного отталкивания, а также обменной энергии и термов [11] были объяснены менее заметные отклонения от монотонности для подуровня, заполненного на одну четверть или на три четверти.

30.2.4. Химические свойства

Лантаниды представляют собой очень электроположительные и реакционноспособные металлы. За исключением иттербия, их реакционная способность, очевидно, зависит от размера атомов, поэтому европий, имеющий наибольший металлический радиус, намного более активен. Металлы тускнеют на воздухе, легко сгорают на воздухе или в кислороде, давая Ln_2O_3 (церий образует CeO_2, а празеодим и тербий дают нестехиометрические продукты, состав которых приблизительно отвечает формулам Pr_6O_{11} и Tb_4O_7 соответственно). При нагревании они сгорают также в галогенах с образованием LnX_3 и в водороде, давая LnH_2 и LnH_3 (см. ниже). При нагревании реагируют, хотя и не очень бурно, с большинством неметаллов. При взаимодействии с водой образуются гидратированные оксиды. Металлы легко растворяются в разбавленных кислотах, даже на холоду, образуя водные растворы солей Ln^{III}.

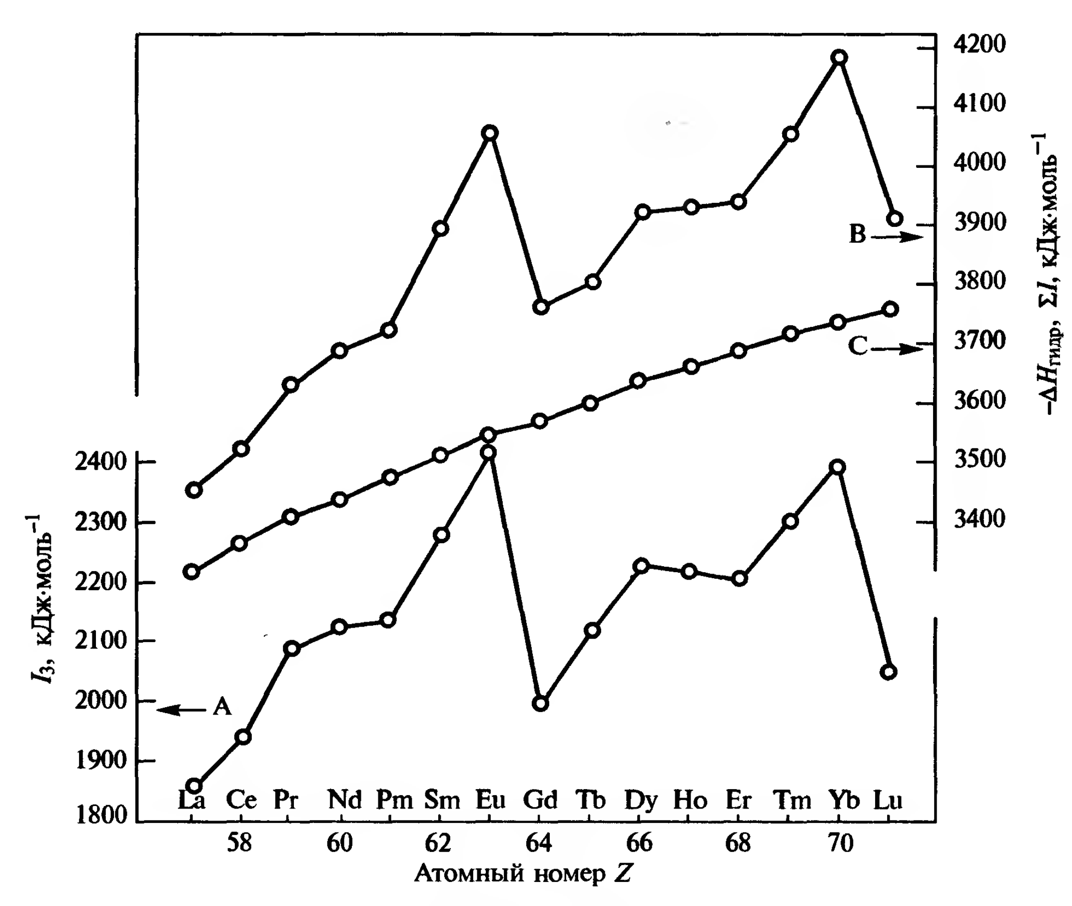


Рис. 30.3. Зависимость от атомного номера некоторых свойств лантана и лантанидов: А — третья энергия ионизации (I_3); В — сумма первых трех энергий ионизации (ΣI); С — энтальпия гидратации газообразных трехзарядных ионов ($-\Delta H_{гидр}$). Немонотонные изменения I_3 и ΣI, которые относятся к окислительно-восстановительным процессам, контрастируют с монотонным изменением величины $\Delta H_{гидр}$, для которой неизменна $4f^n$-конфигурация Ln^{III}

Химия лантанидов относится в основном к степени окисления + 3. В соответствующих соединениях вследствие большого размера ионов Ln^{III} характер химической связи преимущественно ионный, а катионы проявляют типичное для металлов класса *a* предпочтение кислородсодержащих донорных лигандов (с. 251). Типичны трехмерные решетки, характерные для ионных соединений, а менее разнообразная химия координационных соединений сильно отличается от химии *d*-переходных металлов. Координационные числа обычно высокие; координационные полиэдры, определяемые в основном стереохимическими требованиями лигандов и отсутствием направленной ковалентной связи, часто недостаточно хорошо установлены, а комплексы лабильны. Таким образом, несмотря на широкие возможности реализации изомерии, по-видимому, не существует подтвержденного примера комплекса лантанида, который существовал бы в разных молекулярных формах. Более того, только сильные комплексообразующие (т.е. обычно хелатирующие) лиганды дают соединения, которые можно выделить из водных растворов. Относительно высокая прочность связывания небольших молекул воды, как правило, приводит к тому, что они входят в состав комплекса (из-за этого возникает неопределенность в значении координационного числа). Нельзя сказать, что другие типы комплексов не могут быть получены. Однако комплексы с незаряженными монодентатными лигандами или лигандами, содержащими отличные от кислорода донорные атомы, обычно нужно получать в неводных средах.

Некоторые типичные соединения перечислены в табл. 30.3. Координационные числа ниже шести характерны только для очень объемных лигандов, и даже само КЧ 6 встречается нечасто; более типичны КЧ 7, 8 и 9. Для реализации КЧ 10 или выше нужны хелатирующие лиганды, образующие маленький угол на центральном ионе (с. 258), например NO_3^- или SO_4^{2-}, и соответствующие соединения обнаружены среди комплексов более крупных по размеру легких лантанидов. Указанные координационные полиэдры, особенно для высоких КЧ, идеализированы, в большинстве случаев обнаружены существенные искажения.

Таблица 30.3. Степени окисления и координационная геометрия соединений лантанидов[а)]

Степень окисления	КЧ	Координационная геометрия	Примеры
2	6	Октаэдр	LnZ (Ln = Sm, Yb; Z = S, Se, Te)
	8	Куб	LnF_2 (Ln = Sm, Eu, Yb)
3	3	Пирамида	$[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ (Ln = Nd, Eu, Yb)
	4	Тетраэдр	$[Lu(2,6\text{-dimethylphenyl})_4]^-$
		Искаженный тетраэдр	$[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3(OPPh_3)]$ (Ln = Eu, Lu)
	6	Октаэдр	$[LnX_6]^{3-}$ (X = Cl, Br); $LnCl_3$ (Ln = Dy–Lu)
	7	Одношапочная тригональная призма	$[Dy(dpm)_3(H_2O)]$ [б)]
		Одношапочный октаэдр	$[Ho\{PhC(O)CH{=}C(O)Ph_3\}(H_2O)]$
	8	Додекаэдр	$[Ho(tropolonate)_4]^-$
		Квадратная антипризма	$[Eu(acac)_3(phen)]$
		Двухшапочная тригональная призма	LnF_3 (Ln = Sm–Lu)
	9	Трехшапочная тригональная призма	$[Ln(H_2O)_9]^{3+}$, $[Eu(terpy)_3]^{3+}$
		Одношапочная квадратная антипризма	$[Pr(terpy)Cl_3(H_2O)_5]\cdot 3H_2O$
		Двухшапочный додекаэдр	$[Ln(NO_3)_5]^{2-}$ (Ln = Ce, Eu)
	12	Икосаэдр	$[Ce(NO_3)_6]^{3-}$ [в)]
	15	См. с. 566	$[Sm(\eta^5\text{-}C_9H_7)_3]$
	16	См. с. 566	$[Nd(\eta^5\text{-}C_5H_4Me)_3]_4$, $[Ln(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]^-$
4	6	Октаэдр	$[CeCl_6]^{2-}$
	8	Куб	LnO_2 (Ln = Ce, Pr, Tb)
		Квадратная антипризма	$[Ce(acac)_4]$, LnF_4 (Ln = Ce, Pr, Tb)
	10	Сложная	$[Ce(NO_3)_4(OPPh_3)_2$ [в)]
	12	Икосаэдр	$[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ [в)]

[а)] Если не указано другое, то символ Ln применяется довольно свободно для обозначения большинства лантанидов; соединения прометия (Pm) обычно отсутствуют, поскольку прометий редкий и, следовательно дорогой металл.

[б)] dpm — дипивалоилметан $Me_3CC(O)CH{=}C(O^-)CMe_3$.

[в)] Структуру можно рассматривать как октаэдрическую, если считать, что каждый ион NO_3^- занимает одно координационное место (с. 563).

Следует отметить, что в ряду лантанидов существуют некоторые закономерности, связанные с ионными радиусами. В соответствии с правилами Фаянса, соли становятся несколько менее ионными при уменьшении радиуса Ln^{III}; уменьшение ионности гидроксидов подразумевает уменьшение основных свойств. Так, гидроксиды $Yb(OH)_3$ и $Lu(OH)_3$, образованные элементами конца ряда лантанидов, хотя и являются основными, все же с трудом растворяются в горячем концентрированном растворе NaOH. Параллельно с этим ионы $[Ln(H_2O)_x]^{3+}$ демонстрируют возрастание склонности к гидролизу, который можно предотвратить, используя все более кислые растворы.

Однако растворимость, зависящую от относительно небольшой разницы между энергией сольватации и энергией кристаллической решетки (две большие величины, которые возрастают по мере уменьшения размера катиона) и от энтропийных факторов, нельзя просто связать с радиусом катиона. Не существует согласующихся закономерностей ни для водных, ни для неводных сред. Однако эмпирически можно отличать легкие «цериевые» и тяжелые «иттриевые» лантаниды. Так, оксалаты, двойные сульфаты и двойные нитраты легких лантанидов менее растворимы, а основные нитраты более растворимы по сравнению с аналогичными соединениями тяжелых лантанидов. Различия незначительные, но на них базируются классические методы разделения.

Хотя в химии лантанидов преобладает степень окисления +3 и ряд бинарных соединений, в состав которых будто бы входит Ln^{II}, правильнее рассматривать как соединения Ln^{III} с одним электроном, делокализованным в зоне проводимости, можно получить соединения, отвечающие истинным степеням окисления +2 и +4. Церий(IV) и европий(II) устойчивы в водных растворах и, хотя они представляют собой соответственно сильный окислитель и сильный восстановитель, химия их водных растворов достаточно хорошо изучена. В твердом состоянии известны также Ln^{IV} для Ln = Pr, Nd, Tb, Dy и Ln^{II} для Ln = Nd, Sm, Ru, Dy, Tm, Yb, однако в водных растворах они неустойчивы. Весьма немногочисленные окислительно-восстановительные процессы в водных растворах обобщены на диаграмме вольт-эквивалентов (рис. 30.4).

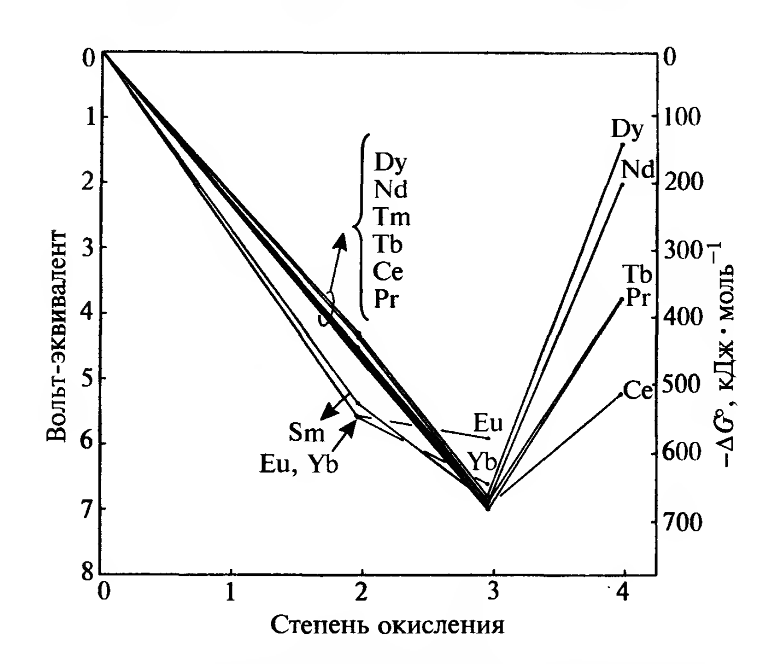


Рис. 30.4. Зависимость вольт-эквивалентов от степени окисления для лантанидов, которые могут иметь более одной степени окисления

Предпочтительность степени окисления +3 обусловлена тем, что возрастание ионного заряда стабилизирует различные орбитали. Когда электроны последовательно удаляются из нейтрального атома лантанида, стабилизирующее влияние на разные орбитали таково: $4f > 5d > 6s$; в той же последовательности орбитали проникают к ядру через инертные внутренние электронные оболочки. К тому моменту, когда ионный заряд становится равным +3, преимущественная стабилизация $4f$-орбиталей такова, что во всех случаях вакантны $6s$- и $5d$-орбитали. Кроме того, электроны, остающиеся на $4f$-орбиталях, настолько внедрены в инертные оболочки, что в большинстве случаев они «неподвижны» с химической точки зрения. К исключениям относятся церий и в меньшей степени празеодим, которые находятся в начале ряда лантанидов, где, как уже отмечалось, $4f$-орбитали имеют еще сравнительно высокую энергию и поэтому могут потерять еще один электрон. Существование тербия(IV), вероятно, обязано устойчивости $4f^7$-конфигурации.

Объяснение существования Eu^{II} ($4f^7$) и Yb^{II} ($4f^{14}$) также основывается на том, что подуровень наиболее устойчив, когда заполнен полностью или наполовину. Эти и другие двухзарядные ионы — ионы именно тех элементов, которым отвечают максимумы на зависимости I_3 от атомного номера (см. рис. 30.3).

Отсутствие $5d$-электронов и инертность $4f$-оболочки лантанидов делает обратное π-связывание энергетически невыгодным. Вот почему простые карбонилы, например, были получены только в аргоновой матрице при 8–12 K. В то же время хорошо известны существенно ионные циклопентадиениды. Постоянно возрастает число полученных соединений с σ-связями Ln–C (см. разд. 30.3.5).

30.3. Соединения лантанидов [12–15]

Взаимодействие H_2 с осторожно нагретыми (300–350 °C) металлами дает LnH_2 — реакционноспособные и высокопроводящие твердые вещества черного цвета. Эти гидриды имеют гранецентрированную кубическую структуру типа флюорита и, по-видимому, состоят из Ln^{III}, $2H^-$, e^-, причем электрон делокализован в зоне проводимости металла. Дополнительные атомы водорода могут располагаться в междоузлиях кристаллической решетки. Применяя высокое давление, можно достичь предельного состава LnH_3 (за исключением гидридов европия и иттербия, для которых в наибольшей степени характерна степень окисления +2) (т. 1, с. 70). Эти соединения состоят из Ln^{III} и $3H^-$, причем их проводимость соответственно понижается, по мере того как дополнительные атомы водорода захватывают делокализованные прежде электроны с образованием H^-.

В некоторых боридах (т. 1, с. 145) и карбидах (т. 1, с. 280) также обнаружена металлическая проводимость, которая возникает благодаря электронам, находящимся в зоне проводимости.

30.3.1. Оксиды и халькогениды [16, 17]

Все оксиды лантанидов Ln_2O_3 достаточно хорошо изучены. Кроме трех случаев, эти оксиды представляют собой конечные продукты сгорания металлов или прокаливания гидроксидов, карбонатов, нитратов и т.д. К исключениям относятся церий, празеодим и тербий, которые образуют в этих условиях диоксиды. Из них можно получить полуторные оксиды путем контролируемого восстановления молекулярным водородом. Для Ln_2O_3 характерны три структурных типа, их традиционная классификация такова [18]:

тип A — состоит из структурных единиц $[LnO_7]$, геометрия которых аппроксимируется одношапочным октаэдром; характерен для наиболее легких лантанидов;

тип B — также состоит из структурных единиц $[LnO_7]$, но трех разных типов (две из них представляют собой одношапочные тригональные призмы, а третья — одношапочный октаэдр); характерен для лантанидов середины ряда;

тип C — представляет собой структуру флюорита, из которой удалена четверть анионов таким образом, чтобы уменьшить КЧ металла с 8 до 6 (но не октаэдрическая геометрия); характерен для средних и тяжелых лантанидов.

Оксиды лантанидов Ln_2O_3 относятся к сильно основным, причем чем меньше атомный номер лантанида, тем основность выше. В этом отношении они напоминают оксиды элементов 2-й группы. В воде оксиды лантанидов не растворяются, но поглощают ее с образованием гидроксидов. Оксиды легко растворяются в водных растворах кислот, давая ионы $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$, при условии, что для подавления гидролиза поддерживается $pH \leq 5$. Из этих растворов можно осадить гидратированные гидроксиды при добавлении водных растворов аммиака или щелочей. Структура кристаллических гидроксидов $Ln(OH)_3$ — трехшапочная тригональная призма (КЧ 9); их получают продолжительной обработкой оксидов концентрированным раствором NaOH при высокой температуре и давлении (гидротермальное старение).

Получаемый при прокаливании бледно-желтый CeO_2 довольно инертен, однако свежеосажденный гидратированный диоксид церия легко растворяется в кислотах. Аналогичные оксиды PrO_2 и TbO_2 (оба бурого цвета) можно получить при прокаливании в более жестких условиях (для PrO_2 — 400 °C, давление кислорода 282 бар, а для TbO_2 — 450 °C и наличие атомарного кислорода). Все три диоксида имеют структуру флюорита. Поскольку на ней основывается структурный тип C оксидов Ln_2O_3 (при удалении четверти анионов), не удивительно, что эти оксидные системы включают в свой состав целый ряд нестехиометрических фаз между предельными составами, отвечающими формулам $LnO_{1,5}$ и LnO_2 (т. 1, с. 597). Эти фазы возникают вследствие того, что их основная структурная единица представляет собой так называемый «координационный дефект» — $[M^{III}{}_2M^{IV}{}_{1,5}\square O_6]$ [19].

Большинство заявлений о существовании низших оксидов LnO было опровергнуто. Подтверждено только существование блестящих золотисто-желтых NdO и SmO, темно красного EuO и серовато-белого YbO. Их получают при высоких температурах и, за исключением EuO, при высоких давлениях путем восстановления Ln_2O_3 металлическим Ln. Они имеют кристаллическую решетку типа NaCl, но в то время как EuO и YbO построены из Ln^{II} и являются изоляторами или полупроводниками, NdO и SmO, подобно дигидридам, состоят фактически из ионов Ln^{III}, а избыточные электроны формируют зону проводимости. Неожиданно было обнаружено, что при низких температурах EuO становится ферромагнетиком. Отсутствие электронов проводимости и наличие 4*f*-орбиталей, которые, вероятно, слишком сжаты для перекрывания между соседними катионами, затрудняет объяснение механизма ферромагнитного взаимодействия. Монооксид EuO и монохалькогениды находят применение в запоминающих устройствах [20].

Известны халькогениды лантанидов, составы которых подобны составам оксидов, однако, в отличие от последних, халькогениды охватывают более широкий круг металлов. Их изучение затруднено из-за нестехиометричности и в ряде случаев — из-за фазовых переходов. В целом халькогениды устойчивы в сухой атмосфере, но гидролизуются во влажном воздухе. При нагревании на воздухе они окисляются (особенно сульфиды) до основных солей соответствующего оксоаниона. С кислотами взаимодействуют с выделением H_2Z.

Монохалькогениды LnZ (Z = S, Se, Te) получены в основном взаимодействием простых веществ для всех лантанидов, кроме прометия [17]. Почти все они черного цвета и, как и монооксиды, имеют структуру NaCl. Однако, за исключением SmZ, EuZ, YbZ, TmSe и TmTe, они обладают металлической проводимостью и, по-видимому, образованы ионами Ln^{III} и Z^{2-}, причем один электрон от каждого катиона делокализован в зоне проводимости. Монохалькогениды EuZ и YbZ, напротив, представляют собой полупроводники или диэлектрики с действительно двухзарядными катионами; а SmZ имеют промежуточные свойства; возможно, существует равновесие:

$$Sm^{II} + Z^{2-} \rightleftharpoons Sm^{III} + Z^{2-} + e^-$$

Халькогениды лантанидов(III) Ln_2Z_3 можно получать различными методами, в том числе и непосредственным взаимодействием простых веществ, а в случае сульфидов — действием H_2S на хлорид или оксид. Халькогениды, как и Ln_2O_3, существуют в различных полиморфных модификациях. При нагревании Ln_2Z_3 с избытком халькогена в запаянной трубке при 600 °C образуются вещества, составы которых отвечают формуле LnZ_2 или приближаются к ней. Они представляют собой, скорее всего, полихалькогениды Ln^{III}; халькогениды Ln^{IV} неизвестны.

30.3.2. Галогениды [12, 13, 21]

Галогениды лантанидов, составы которых отвечают формулам LnX_4, LnX_3 и LnX_2, приведены в табл. 30.4. Неудивительно, что LnX_4 существуют только в виде фторидов Ce^{IV}, Pr^{IV} и Tb^{IV}. Фторид CeF_4 представляет собой сравнительно устойчивое соединение, которое можно получить либо непосредственным взаимодействием простых веществ, либо при действии фторид-ионов на водные растворы Ce^{IV}. В последнем случае фторид церия(IV) кристаллизуется в виде моногидрата. Другие тетрафториды термически неустойчивы; так как они окисляют воду, их можно получить только в сухом виде. Тетрафторид тербия TbF_4 получают из смеси $TbF_3 + F_2$ при 320 °C, а PrF_4 — довольно сложным способом, а именно фторированием смеси NaF и PrF_3 молекулярным фтором ($\rightarrow Na_2PrF_6$) с последующим экстрагированием NaF из реакционной смеси жидким HF.

За исключением прометия, известны все тригалогениды (их число составляет 52). Поскольку трифториды очень плохо растворимы, их можно осадить в виде $LnF_3 \cdot {}^1/_2H_2O$ при действии HF на водные растворы $Ln(NO_3)_3$. Водные растворы других тригалогенидов получают при растворении оксидов или карбонатов в водных растворах HX. Гидратированные (6–8 молекул воды) соли можно закристаллизовать, хотя и с трудом вследствие их высокой растворимости. Получение безводных тригалогенидов термической дегидратацией соответствующих гидратов возможно для фторидов и хлоридов легких лантанидов. В атмосфере HX подобным методом можно получить соответствующие галогениды тяжелых лантанидов. Один из общих методов получения — непосредственное взаимодействие простых веществ — часто оказывается более предпочтительным для получения безводных галогенидов из-за возможного образования оксогалогенидов в процессах с участием галогенидов и кислородсодержащих материалов.

Безводные тригалогениды представляют собой ионные, высокоплавкие кристаллические вещества, которые (кроме фторидов) сильно расплываются на воздухе. Как видно из табл. 30.4, координационное число Ln^{III} изменяется в зависимости от ионного радиуса от 9 для трифторидов лантанидов с бо́льшим ионным радиусом до 6 для иодидов меньших по размеру ионов лантанидов. Тригалогениды применяются в основном для получения чистых металлов.

Дигалогениды получают из соответствующих тригалогенидов, чаще всего восстановлением самим лантанидом в виде металла [22] или щелочным металлом [23, 24], а также термическим разложением в случае более устойчивых дииодидов (SmI_2, EuI_2, YbI_2)[1]. Дииодиды самария и иттербия можно также количественно получить при взаимодействии металла с 1,2-дииодэтаном в безводном тетрагидрофуране при комнатной температуре [25]: $Ln + ICH_2CH_2I \rightarrow LnI_2 + CH_2{=}CH_2$. Все дигалогениды, за исключением EuX_2, очень легко окисляются и выделяют водород даже из воды. Существование подобных дигалогенидов соответствует высоким значениям третьего потенциала ионизации [10, 11] (см. рис. 30.3), причем для этой низкой степени окисления иодиды более многочисленны, чем фториды. Для них характерны те же структурные типы, что и для дигалогенидов щелочноземельных металлов, а КЧ для катионов находятся в пределах от 9 до 6. Подобно CaI_2, дииодиды диспрозия, тулия и иттербия образуют слоистые структуры ($CdCl_2$, CdI_2; см. рис. 29.2), типичные для соединений с большими анионами, для которых ожидаются существенные поляризационные эффекты.

Изоморфные дииодиды церия, празеодима и гадолиния стоят особняком по отношению к другим солеобразным дигалогенидам. Как и LaI_2, они отличаются металлическим блеском и очень высокой проводимостью; их формулы лучше записывать как $\{Ln^{III}, 2I^-, e^-\}$, причем электрон находится в делокализованной зоне проводимости. Помимо дигалогенидов, были получены и другие восстановленные частицы, например Ln_5Cl_{11} (Ln = Sm, Gd, Ho), имеющие структуру, родственную структуре флюорита (т. 1, с. 120). Анионная подрешетка в их структурах частично изменена для размещения дополнительных анионов, что приводит к искаженным координационным полиэдрам (КЧ 7 или 8) катионов. Дальнейшее восстановление дает фазы Ln_2Cl_3 (Ln = Gd, Tb), в которых октаэдры Ln_6, имеющие общие *транс*-ребра, окружены атомами хлора, образующими мостики между соседними цепочками. Соединение гадолиния Gd_2Cl_3 — первый пример лантанида в степени окисления ниже +2; это вещество относится к полупроводникам. Продолжительное восста-

[1] Разбавленные твердые растворы ионов Ln^{III} в CaF_2 можно восстановить парами кальция с образованием захваченных в кристаллическую решетку ионов Ln^{II}. Используя такие образцы, можно получить электронные спектры ионов Ln^{II}.

Таблица 30.4. Свойства галогенидов лантанидов: цвет, температура плавления (°С) и координация

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LnF_4	белый 400 разлаг. 8 sa	белый раз-лаг. 8 sa	–	–	–	–	белый разлаг. 8 sa	–	–	–	–	–	–
LnF_3	белый 1430 9 ttp	зеленый 1395 9 ttp	фиолето-вый 1374 9 ttp	белый 1306 9 ttp	белый 1276 9 ttp	белый 1231 8 btp	белый 1172 8 btp	зеленый 1154 8 btp	розовый 1143 8 btp	розовый 1140 8 btp	белый 1158 8 btp	белый 1157 8 btp	белый 1182 8 btp
$LnCl_3$	белый 817 9 ttp	зеле-ный 786 9 ttp	розова-то-лило-вый 758 9 ttp	желтый 682 9 ttp	желтый разлаг. 9 ttp	белый 602 9 ttp	белый 582 8 btp	белый 647 6 o	желтый 720 6 o	фиоле-товый 776 6 o	желтый 824 6 o	белый 865 6 o	белый 925 6 o
$LnBr_3$	белый 733 9 ttp	зеле-ный 691 9 ttp	фиолето-вый 682 8 btp	желтый 640 8 btp	серый разлаг. 8 btp	белый 770 6 o	белый 828 6 o	белый 879 6 o	желтый 919 6 o	фиоле-товый 923 6 o	белый 954 6 o	белый разлаг. 6 o	белый 1025 6 o
LnI_3	желтый 766 8 btp	737 8 btp	зеленый 784 8 btp	оранже-вый 850 6 o	разлаг. 6 o	желтый 925 6 o	957 6 o	зеленый 978 6 o	желтый 994 6 o	фиоле-товый 1015 6 o	желтый 1021 6 o	белый разлаг. 6 o	корич-невый 1050 6 o
LnF_2	–	–	–	пурпур-ный 1417 8 c	желтый 1416 8 c	–	–	–	–	–	–	серый (1407) 8 c	–
$LnCl_2$	–	–	зеленый 841 9 ttp	корич-невый 859 9 ttp	белый 731 9 ttp	–	–	черный 721 разлаг. 8, 7	–	–	зеленый 718 7 co	зеленый 720 7 co	–
$LnBr_2$	–	–	зеленый 725 9 ttp	корич-невый 669 8, 7	белый 683 8, 7	–	–	черный 7 co	–	–	зеленый 7 co	желтый 673 6 o	–
LnI_2	бронзо-вый 808	бронзо-вый 758	фиолето-вый 562 8, 7	зеленый 520 7 co	зеленый 580 7 co	бронзо-вый 831	–	пурпур-ный 721 разлаг. 6 ol	–	–	черный 756 6 ol	желтый 780 6 ol	–

[a] 9 ttp — трехшапочная тригональная призма (КЧ 9);8 sa — квадратная антипризма (КЧ 8); 8 btp — двухшапочная тригональная призма (КЧ 8); 8 с — куб (флюорит, КЧ 8); 8, 7 — КЧ 7 и 8 (структура $SrBr_2$); 7 co — одношапочный октаэдр (КЧ 7); 6 o — октаэдр (КЧ 6); 6 ol — октаэдр, слоистая структура (КЧ 6).

новление дает в конце концов «графитоподобные» фазы LnCl.

Сначала эти фазы принимали за бинарные галогениды, подобные ZrX (с. 304), но на самом деле они подобны ScCl (с. 289), причем для стабилизации структуры необходимо присутствие внедренных атомов водорода. Поэтому их состав лучше отражает формула $LnXH_n$. Структурные данные приведены в табл. 30.5 [22, 26–28].

Внедренные атомы бора, углерода, азота и кислорода также стабилизируют такие кластеры [22]. Примеры структур, стабилизированных атомами углерода, следующие: изолированные октаэдры из атомов металла в $Cs[Ln_6I_{12}C]$ (Ln = Er, Lu) [29] и $Gd[Gd_6Cl_{12}C]$; пáры октаэдров из атомов металла с общими ребрами в $Gd_{10}Cl_{18}(C_2)_2$; цепочки октаэдров из атомов металла с общими ребрами в Gd_4I_5C.

30.3.3. Магнитные и спектральные свойства [12]

Электронные конфигурации атомов лантанидов описываются с помощью схемы взаимодействия Рассела–Саундерса. Значения квантовых чисел S и L, соответствующие минимуму энергии, выводятся обычным способом [12]. Для каждого иона они выражаются затем в виде терма основного состояния, причем символы S, P, D, F, G, H, I ... отвечают значениям $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$, ... соответственно. Связанные с S и L векторы угловых моментов взаимодействуют друг с другом (спин-орбитальное взаимодействие), давая результирующий угловой момент, ассоциированный с суммарным квантовым числом J. Поскольку $4f$-электроны лантанид-ионов в значительной степени погружены во внутренние электронные оболочки, то они экранированы от внешних химических воздействий. В результате спин-орбитальное взаимодействие значительно превосходит кристаллическое поле (~2000 $см^{-1}$ по сравнению с 100 $см^{-1}$), и его следует рассматривать в первую очередь. Необходимо отметить, что эта ситуация обратная той, что наблюдалась для элементов d-блока, где d-электроны подвергаются непосредственному воздействию соседних групп и кристаллическое поле значительно превышает спин-орбитальное взаимодействие.

Квантовое число J может принимать значения $J = L + S$, $L + S - 1$, ..., $L - S$ (или $S - L$, если $S > L$), каждое из которых отвечает разной энергии, так что, как говорят, терм (определяемый парой значений S и L) расщепляется на ряд состояний (каждое из которых определяется теми же значениями S и L, а также J). Основное состояние иона отвечает значению $J = L - S$ (или $S - L$), если f-подуровень заполнен менее чем наполовину, или $J = L + S$, если f-подуровень заполнен более чем наполовину. Это квантовое число указывают как нижний индекс в символе основного терма.

На величину спин-орбитального взаимодействия указывают различия в энергии между соседними состояниями в терме. Во всех случаях (за исключением Sm^{III} и Eu^{III}) достаточно сделать первое возбужденное состояние иона Ln^{III} термически недостижимым, и тогда магнитные свойства определяются исключительно основным состоянием. Можно показать, что магнитный момент в таком случае определяется следующим выражением:

$$\mu = g\sqrt{J(J+1)}\,\mu_B,$$

где $$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Таблица 30.5. Состав и структура восстановленных галогенидов (X/M < 2) скандия, иттрия, лантана и лантанидов

Средняя степень окисления	Примеры	Структурные особенности
1,714	Sc_7Cl_{12}	Дискретные кластеры M_6X_{12}
	M_7I_{12} (La, Pr, Tb)	Дискретные кластеры M_6X_{12}
1,600	Sc_5Cl_8	Одиночные цепочки, образованные октаэдрами из атомов металла с общими ребрами и с окружением типа M_6X_{12} (атомы X над ребрами), а также параллельные цепочки из октаэдров MX_6 с общими ребрами
1,500	M_2Cl_3 (Y, Gd, Tb, Er, Lu) M_2Br_3 (Y, Gd)	Одиночные цепочки, образованные октаэдрами из атомов металла с общими ребрами и с окружением типа M_6X_8 (атомы X над гранями)
1,429	Sc_7Cl_{10}	Двойные цепочки, образованные октаэдрами из атомов металла с общими ребрами и с окружением типа M_6X_8, с параллельными цепочками из октаэдров MCl_6 с общими ребрами
1,000	MXH_n (X = Cl, Br)(Sc, Y, Gd, Lu, возможно, и другие Ln)	Двойные слои, образованные октаэдрами из атомов металла с общими ребрами и с окружением типа M_6X_8 и с внедренным атомом водорода

Таблица 30.6. Магнитные и спектральные свойства ионов Ln^{III} в гидратированных солях

Ln	Число неспаренных электронов	Основное состояние	Цвет	μ_e, μ_B	
				$g\sqrt{J(J+1)}$	наблюдаемый
Ce	1 $(4f^1)$	$^2F_{5/2}$	Бесцветный	2,54	2,3–2,5
Pr	2 $(4f^2)$	$^3H_4$	Зеленый	3,58	3,4–3,6
Nd	3 $(4f^3)$	$^4I_{9/2}$	Лиловый	3,62	3,5–3,6
Pm	4 $(4f^4)$	$^5I_4$	Розовый	2,68	–
Sm	5 $(4f^5)$	$^6H_{5/2}$	Желтый	0,85	1,4–1,7 [a]
Eu	6 $(4f^6)$	$^7F_0$	Очень бледно-розовый	0	3,3–3,5 [a]
Gd	7 $(4f^7)$	$^8S_{7/2}$	Бесцветный	7,94	7,9–8,0
Tb	6 $(4f^8)$	$^7F_6$	Очень бледно-розовый	9,72	9,5–9,8
Dy	5 $(4f^9)$	$^6H_{15/2}$	Желтый	10,65	10,4–10,6
Ho	4 $(4f^{10})$	$^5I_8$	Желтый	10,60	10,4–10,7
Er	3 $(4f^{11})$	$^4I_{15/2}$	Розовый	9,58	9,4–9,6
Tm	2 $(4f^{12})$	$^3H_6$	Бледно-зеленый	7,56	7,1–7,5
Yb	1 $(4f^{13})$	$^2F_{7/2}$	Бесцветный	4,54	4,3–4,9
Lu	0 $(4f^{14})$	$^1S_0$	Бесцветный	0	0

[a] Значения μ_e при комнатной температуре; при понижении температуры значения уменьшаются (см. текст).

Как видно из табл. 30.6, рассчитанные значения очень хорошо согласуются с экспериментальными данными (кроме Sm^{III} и Eu^{III}). Для последних также возможно приемлемое соответствие, если ввести поправку на температурно-зависимую заселенность возбужденных состояний.

Электронные спектры поглощения возникают в том случае, когда электромагнитное излучение переводит ионы из основного в возбужденные состояния.

Для лантанидов такие переходы чаще всего включают возбужденные состояния, которые являются либо компонентами основного терма[1], либо принадлежат возбужденным термам, возникающим из тех же $4f^n$-конфигураций, что и основной терм. Таким образом, в любом случае переходы подразумевают только перераспределение электронов в пределах $4f$-подуровня (т.е. $f \rightarrow f$-переходы) и, следовательно, как и $d \rightarrow d$-переходы орбитально запрещены. В последнем случае правило несколько менее строгое благодаря механизму, который определяется влиянием кристаллического поля на искажение симметрии иона металла. Однако, как уже отмечалось, эффекты кристаллического поля значительно менее выражены для ионов Ln^{III}, следовательно, они не могут вызывать такие же нарушения правил отбора. Поэтому цвета соединений Ln^{III} обычно менее интенсивные. Еще одно следствие относительно небольшого эффекта кристаллического поля заключается в том, что природа лигандов или тепловые колебания только в незначительной степени влияют на энергии электронных состояний, поэтому полосы поглощения гораздо уже, чем для $d \rightarrow d$-переходов. Вследствие этого переходы подобного типа очень удобны для изучения и количественного определения ионов Ln^{III}.

Тем не менее нельзя полностью игнорировать кристаллическое поле. Интенсивности ряда полос («гиперчувствительные» полосы) демонстрируют определенную зависимость от природы координированных лигандов. Подобно тому как кристаллическое поле усиливает некоторые из вырожденных $(2L+1)$ термов d^n-ионов, оно усиливает также некоторые из вырожденных $(2J+1)$ состояний f^n-ионов, хотя в этом случае всего лишь на $\sim 100\ см^{-1}$. Благодаря этому возникает тонкая структура некоторых полос в спектрах Ln^{III}.

Ионы Ce^{III} и Tb^{III} представляют собой исключение, так как они дают значительно более интенсивные полосы в ультрафиолетовой области спектра. Причина в том, что отвечающие им переходы типа $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ не являются орбитально запрещенными. У этих ионов число электронов на единицу превышает незаполненный и наполовину заполненный f-подуровень соответственно, поэтому возбуждение избыточного электрона осуществляется легче, чем у других ионов.

Энергетические уровни для возбужденных состояний Sm, Dy и особенно Eu и Tb расположены

[1] Поскольку расщепление этих состояний составляет, как указывалось выше, величину порядка нескольких тысяч в волновых числах, то такие переходы вызывают поглощение в инфракрасной области спектра. Ионы, у которых кроме основного нет других термов, являются, следовательно, бесцветными, так как не имеют переходов достаточно высокой энергии для поглощения в видимой области. Это объясняет отсутствие окраски у ионов, перечисленных в табл. 30.6.

лишь немного ниже по энергии, чем возбужденные состояния типичных лигандов. Если электроны лиганда находятся в возбужденном состоянии, то существует вероятность того, что вместо перехода в основное состояние лиганда, они сначала переходят на энергетические уровни, отвечающие возбужденному состоянию Ln^{III}, а затем попадают на основной энергетический уровень металла, что сопровождается излучением характеристической частоты (флуоресценция или, в общем случае, люминесценция). Такова основа промышленного применения оксидных люминофоров этих элементов в экранах телевизоров, где возбуждение создается электрическим разрядом. Возбуждение ультрафиолетовым светом дает спектры люминесценции, содержащие информацию о донорных атомах и координационной симметрии [30, 31].

Как уже отмечалось (сноска на с. 558), можно изучать спектры ионов Ln^{II}, стабилизированных в кристаллах CaF_2. Следует ожидать, что эти спектры будут напоминать спектры ионов Ln^{III} следующих элементов в ряду лантанидов. Однако из-за более низкого ионного заряда Ln^{II} их 4*f*-орбитали не стабилизированы относительно 5*d*-орбиталей в той же степени, как у ионов Ln^{III}. Поэтому спектры ионов Ln^{II} состоят из достаточно широких полос (орбитально разрешенные переходы $4f \to 5d$), перекрывающихся с более слабыми и более узкими полосами ($f \to f$-переходы).

30.3.4. Комплексные соединения [12, 14, 32]

Степень окисления IV

Степень окисления +4 обнаружена в LnO_2, LnF_4, в тройных оксидах $M^{I}_2LnO_3$ и Li_8LnO_6 (Ln = Ce, Pr, Tb), а также в тройных фторидах $M^{I}_3LnF_7$ (Ln = Ce, Pr, Tb, Nd, Dy). Соединения $M^{I}TbIO_6 \cdot xH_2O$ получаются из водных растворов щелочей [33]. Церий — единственный лантанид, который в степени окисления +4 демонстрирует достаточно разнообразную химию водных растворов и координационных соединений. Из приведенного ранее рис. 30.4 видно, что данный факт не должен вызывать удивления.

Водные растворы церия(IV) широко применяются в количественном анализе в качестве окислителя. Их получают окислением растворов Ce^{III} с помощью таких сильных окислителей, как пероксодисульфат- ($S_2O_8^{2-}$) или висмутат-ионов (BiO_3^-). Комплексообразование и гидролиз обусловливают заметную зависимость $E(Ce^{IV}/Ce^{III})$ от типа аниона и концентрации кислоты. В относительно сильной хлорной кислоте присутствует акваион, тогда как в других кислотах возможна координация соответствующих анионов. В то же время при увеличении pH протекает гидролиз с образованием $Ce(OH)^{3+}$ и с последующей полимеризацией. Наконец, в щелочном растворе происходит осаждение желтого студенистого осадка $CeO_2 \cdot xH_2O$.

Из различных солей, которые можно выделить из водных растворов, наиболее важен, вероятно, растворимый в воде двойной нитрат $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$, обычно применяемый при окислении церием(IV). В состав аниона входит 12-координационный Ce (рис. 30.5, *а*). Два *транс*-нитрат-иона в этом комплексе могут быть замещены на Ph_3PO с образованием оранжевого незаряженного комплекса $[Ce(OPPh_3)_2(NO_3)_4]$ (КЧ 10; рис. 30.5, *б*). Известны сульфаты $Ce(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 0$, 4, 8, 12) и $(NH_4)_2Ce(SO_4)_2$, а также иодат церия(IV). Из водных растворов можно получить комплексы с другими O-донорными лигандами, например β-дикетонатами, а также фторокомплексы, а именно $[CeF_8]^{4-}$ и $[CeF_6]^{2-}$. Последний ион на самом деле не 6-, а 8-координационный (квадратная антипризма с мостиковыми атомами фтора). Напротив, в оранжевом $[CeCl_6]^{2-}$ (его получают обработкой CeO_2 с помощью HCl; поскольку Ce^{IV} в водном растворе окисляет HCl до Cl_2, реакцию следует проводить в неводном растворителе, например пиридине или диоксане) больший по размеру галогенид-ион способен стабилизировать октаэдрическую геометрию, и КЧ равно 6.

Степень окисления III

Координационная химия больших электроположительных ионов Ln^{III} довольно сложная, особенно в растворах, из-за слабовыраженных координационных полиэдров и неопределенных координационных чисел. Это хорошо иллюстрируют сами акваионы [34]. Они известны для всех лантанидов в умеренно кислых (для предотвращения гидролиза) растворах. Числа гидратации составляют около 8 или 9 и явно зависят от метода, которым их определяли. Вполне вероятно, что первичные числа гидратации понижаются по мере уменьшения катионного радиуса в ряду лантанидов. Однако закономерность нарушается из-за того, что поляризация молекул воды, непосредственно связанных с катионом, усиливает водородную связь с другими молекулами воды. Поскольку эта тенденция должна усиливаться при уменьшении

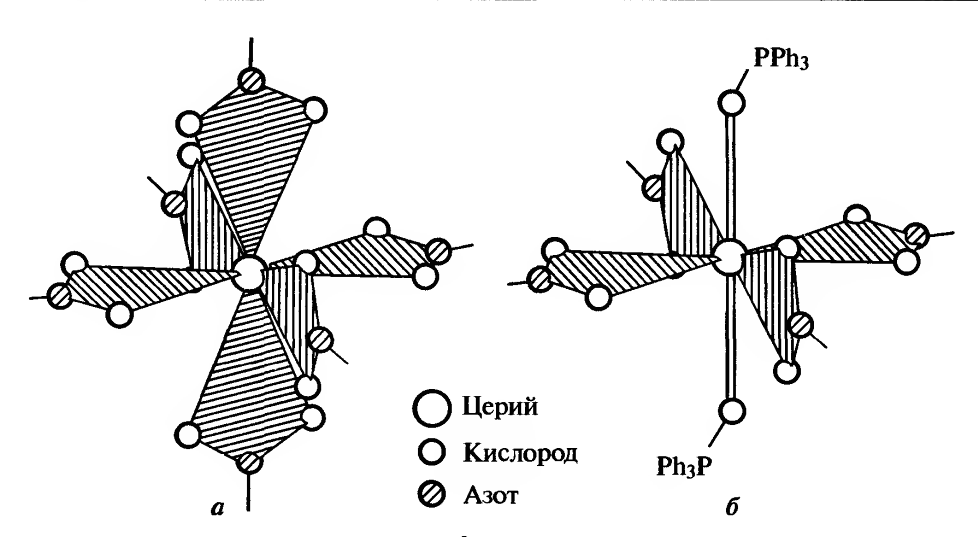


Рис. 30.5. Нитратные комплексы церия(IV). *а* — $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$: 12 атомов кислорода от 6 бидентатных нитрат-ионов образуют икосаэдр вокруг атома Ce^{IV} (третий атом кислорода в каждом ионе NO_3^- опущен для простоты). Следует отметить, что 6 атомов азота образуют октаэдр. *б* — $[Ce(OPPh_3)_2(NO_3)_4]$

катиона, не удивительно, что вторичные числа гидратации в ряду лантанидов возрастают.

Гидратированные соли со всеми обычными анионами можно получить кристаллизацией из водных растворов. Как правило (но не всегда), они содержат ион $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$. С целью их применения для разделения лантанидов было изучено очень много солей органических кислот, например щавелевой, лимонной и винной [35]. Анионы указанных кислот фактически представляют собой хелатирующие O-донорные лиганды, образующие многочисленные комплексы с Ln^{III}. Неорганический анион NO_3^- интересен тем, что обеспечивает высокие координационные числа, например КЧ 10 в $[Ce(NO_3)_5]^{2-}$ (двухшапочный додекаэдр). В комплексном анионе $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$, а также в аналогичном соединении церия(IV) КЧ равно 12 (координационный полиэдр — икосаэдр) (см. рис. 30.5, *а*) (см. также т. 1, с. 438).

Еще один важный пример лигандов этого типа — β-дикетонаты (L-L), которые образуют комплексы $[Ln(L\text{-}L)_3L']$ ($L' = H_2O$, py и т.д.) и $[Ln(L\text{-}L)_4]^-$ с КЧ 7 и 8 соответственно. Комплексы $[Ln(L\text{-}L)_3]$ получают дегидратацией под вакуумом гидратированных трис-дикетонатов. В безводных комплексах координационные числа, вероятно, увеличиваются благодаря димеризации или полимеризации. Эти соединения можно сублимировать, причем наиболее летучи и устойчивы те из них, в состав которых входят лиганды $[RC(O)CHC(O)R]^-$ с объемными алкильными группами R. Они растворимы в неполярных растворителях и вызывают интерес как сдвигающие реагенты в спектроскопии ЯМР. Так, в случае органических молекул, способных координироваться к иону Ln^{III} (т.е. содержащих группы –OH или –COO⁻), добавление одного из таких координационно ненасыщенных реагентов дает лабильный аддукт. Поскольку этот аддукт анизотропен, парамагнитный ион Ln^{III} сдвигает резонансные сигналы всех протонов, причем величина сдвига определяется пространственным расположением иона Ln^{III} и протона. В результате достигается существенно лучшее разрешение. Кроме того, возникает возможность различить альтернативные структуры органических молекул.

Различные краун эфиры (т. 1, с. 100), отличающиеся размером полости, дают целый ряд составов и координационных чисел, хотя кристаллографические данные немногочисленны. Ряд комплексов, образованных нитратами лантанидов и эфиром 18-краун-6 (т.е. 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадеканом), интересен тем, что иллюстрирует зависимость координационного числа от радиуса катиона и диаметра полости лиганда. Для Ln = La – Gd термически наиболее устойчиво соединение с отношением Ln : краун-эфир = 4:3, однако бóльшие по размеру ионы лантанидов (т.е. La, Ce, Pr и Nd) также образуют комплекс состава 1:1 ($[LnL(NO_3)_3]$, у Ln^{III} КЧ 12) [36] (рис. 30.6, *а*). Комплекс состава 4:3, вероятно, представляет собой $[LnL(NO_3)_2]_3[Ln(NO_3)_6]$, в котором по сравнению с комплексом состава 1:1, Ln^{III} в комплексном катионе теряет один ион NO_3^- и понижает свое КЧ до 10. Остальные еще меньшие по размеру лантаниды (Tb – Lu) образуют соединение $[Ln(H_2O)_3(NO_3)_3]L$ с некоординированным лигандом, поскольку для них размер полости в лиганде слишком велик.

Монодентатные O-доноры, например пиридин-N-оксид, трифенилфосфиноксид и алкоксиды, также образуют множество комплексных соединений.

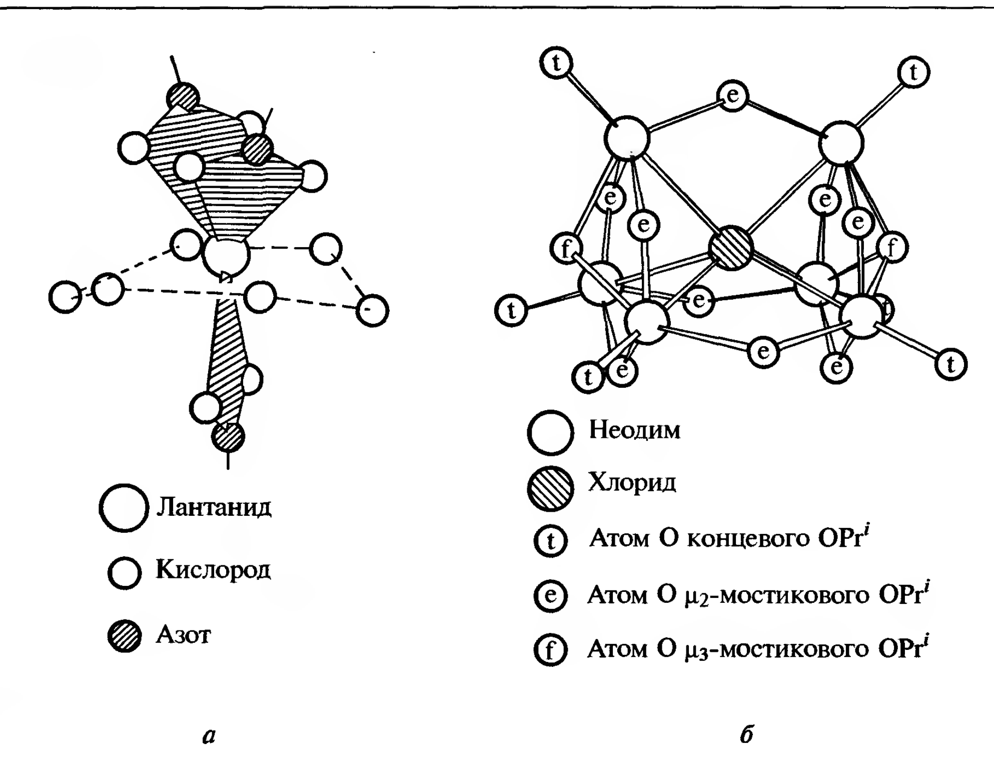


Рис. 30.6. *а* — $Ln(18\text{-краун-}6)(NO_3)_3$. Для простоты показаны только два атома кислорода каждого нитрат-иона и 6 атомов кислорода краун-эфира. (Конформация ванны краун-эфира позволяет подойти двум нитрат-ионам с открытой стороны и только одному нитрат-иону — с противоположной (затрудненной) стороны.) *б* — $[Nd_6Cl(OPr^i)_{17}]$. Показаны атомы кислорода только групп OPr^i. Шесть атомов Nd, окружающих атом Cl, расположены в вершинах тригональной призмы и удерживаются вместе двумя μ_3-мостиковыми (над гранями) и 9 μ_2-мостиковыми (над ребрами) алкоксидными группами

Алкоксиды лантанидов (как и алкоксиды Sc и Y, с. 290) особенно интересны в связи с возможным использованием для получения чистых оксидов металлов методом химического осаждения из газовой фазы [37]. Попытки получить $Ln(OR)_3$ обычно приводят к образованию полиядерных кластеров. Достаточно привести два примера: $[Nd_6Cl(OPr^i)_{17}]$, в котором шесть атомов Nd удерживаются вокруг центрального атома Cl мостиковыми группами $OCHMe_2$ [38] (рис. 30.6, *б*); $[Yb_5O(OPr^i)_{13}]$, который содержит квадратную пирамиду из атомов Yb и μ_5-O. Четыре группы μ_2-OPr^i находятся над гранями квадратной пирамиды, другие четыре связывают мостиками ребра в основании пирамиды. Концевые алкоксидные группы (по одной на каждый атом Yb) дополняют координационные полиэдры атомов металла до искаженного октаэдра [39].

Комплексы с O-донорными лигандами более многочисленны, чем с N-донорными. Возможно, причина в том, что первые чаще имеют отрицательный заряд — очевидное преимущество при образовании существенно ионной связи. Однако в полярных органических растворителях (этаноле, ацетоне, ацетонитриле), используемых для предотвращения конкурирующей координации молекул воды, можно получить комплексы с такими хелатирующими лигандами, как en, dien, bipy [39a] и terpy (2,2′:6′,2″-терпиридил). Типичны координационные числа 8, 9 и 10, как в $[Ln(en)_4]^{3+}$, $[Ln(terpy)_3]^{3+}$ и $[Ln(dien)_4(NO_3)]^{2+}$ соответственно. Такие комплексы, как хорошо известный $[Ln(H_2O)_3(edta)]^-$, также не проявляют неустойчивости из-за наличия донорных атомов азота (в edta 4 донорных атома O и 2 донорных атома N). Следует отметить, что в то время как упомянутые выше комплексы с 18-краун-6 мгновенно диссоциируют в водном растворе, комплексы с N-донорными аналогами достаточно устойчивы и не диссоциируют.

Лантаниды, как и другие переходные элементы, могут образовывать комплексы с исключительно низкими координационными числами, если использовать очень объемный лиганд $N(SiMe_3)_2^-$:

$$3LiN(SiMe_3)_2 + LnCl_3 \longrightarrow [Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3] + 3LiCl$$

Летучие, но неустойчивые на воздухе и очень легко гидролизуемые продукты этой реакции имеют КЧ 3 — самое низкое координационное число, обнаруженное для лантанидов. В растворах у них, очевидно, плоское строение (нулевой дипольный момент), а в твердом состоянии — пирамидальное. С лигандом Ph_3PO получены аддукты $[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3(OPPh_3)]$, имеющие геометрию искаженного тетраэдра

(КЧ 4). Координационную сферу лантанидов расширить настолько трудно, что попытки получить бис-(Ph_3PO)-аддукты дают вместо них димерные комплексы с мостиковой пероксогруппой: $[(Ph_3PO)\{(Me_3Si)_2N\}_2LnO_2Ln\{N(SiMe_3)_2\}_2(OPPh_3)]$ (см. т. 1, с. 576).

Координирование галогенид-ионов достаточно слабое, особенно иодид-ионов. Однако из неводных растворов можно выделить анионные комплексы типа $[LnX_6]^{3-}$. Они октаэдрические (КЧ 6), что необычно для Ln^{III}. Более тяжелые донорные атомы S, Se, P [40] и As входят в состав лишь нескольких соединений. Наиболее известными примерами служат комплексы с хелатирующими дитиокарбаматными лигандами $[Ln(S_2CNMe_2)_3]$ и $[Ln(S_2CNMe_2)_4]^-$. Тригональный плоский $[Sm(SAr)_3]$ ($Ar = C_6H_2Bu^t_3$-2,4,6) — редкий пример комплекса лантанида с монодентатным S-донорным лигандом и необычно низким координационным числом [40].

Степень окисления II [11]

Координационная химия для этой степени окисления ограничивается ионами Sm^{II}, Eu^{II} и Yb^{II}, поскольку только для них существует химия водных растворов. Их можно получить электролитическим восстановлением растворов Ln^{III} (для Eu^{II} — восстановление амальгамированным цинком). Растворы Sm^{II} окрашены в кроваво-красный цвет, тогда как растворы Eu^{II} и Yb^{II} — бесцветные (или бледно-зеленовато-желтые) и желтые соответственно. Вероятно, все они содержат акваионы. На воздухе происходит быстрое окисление, причем Sm^{II} и Yb^{II} окисляются даже самой водой, хотя водные растворы Eu^{II} относительно устойчивы, особенно в темноте.

Был выделен ряд солей, которые (особенно для Sm^{II} и Yb^{II}) чувствительны к окислению собственной кристаллизационной водой. Тем не менее карбонаты и сульфаты, изоморфные карбонатам и сульфатам Sr^{II} и Ba^{II}, были изучены.

Сходство европия и иттербия с щелочноземельными металлами проявляется также в том, что при растворении в жидком аммиаке они образуют характерные для сольватированных электронов ярко-синие растворы, содержащие, вероятно, ионы $[Ln(NH_3)_x]^{2+}$. Эти растворы проявляют сильные восстановительные свойства. При стоянии они разлагаются с выделением оранжевого $Eu(NH_2)_2$ или кирпичневого $Yb(NH_2)_2$ (всегда с примесью $Yb(NH_2)_3$). Интересно отметить, что амиды европия и иттербия изоструктурны амидам кальция и стронция.

30.3.5. Металлоорганические соединения [41]

Металлоорганическая химия лантанидов значительно менее обширна по сравнению с переходными элементами. Однако, несмотря на неспособность лантанидов участвовать в обратном π-связывании, в последней четверти XX в. металлоорганическая химия этих элементов развивалась весьма интенсивно. Существует два основных типа металлоорганических соединений: преимущественно ионные циклопентадиениды и алкилы и арилы с σ-связями. Соединения обоих типов обычно термически устойчивы, но неустойчивы по отношению к воздуху и воде.

Циклопентадиениды и родственные соединения

Соединения типа $[Ln(C_5H_5)_3]$, $[Ln(C_5H_5)_2Cl]$ и менее многочисленные $[Ln(C_5H_5)Cl_2]$ представляют собой соли с анионом $C_5H_5^-$. Чаще всего их получают взаимодействием в ТГФ безводных $LnCl_3$ и NaC_5H_5, взятых в соответствующих мольных соотношениях. Атомы металла в этих соединениях демонстрируют явную склонность увеличивать свои координационные числа, что проявляется в легком образовании сольватов и других аддуктов. В полярных растворителях они, несомненно, сольватированы и мономерны. В неполярных растворителях *трис*(C_5H_5)-соединения нерастворимы, а *бис*(C_5H_5)-соединения димеризуются. В твердом состоянии трис(C_5H_5)-соединения демонстрируют значительное структурное разнообразие. В комплексах эрбия и тулия центры η^5-циклов образуют треугольник вокруг атома металла, тогда как соединения лютеция и празеодима изоструктурны соответственно комплексам скандия и лантана (с. 291). В соединении самария каждый ион $C_5H_5^-$ пентагапто-координирован с одним атомом металла, однако некоторые ионы служат также мостиками, предоставляя вершину цикла (η^1) или ребро (η^2) соседнему атому металла, образуя таким образом цепочечную структуру[1]. Голубой

[1] Характеризующие электростатическую природу связывания циклические мостики подобного типа обнаружены в циклопентадиенидах щелочноземельных металлов, например в $[Ca(C_5H_5)_2]$.

комплекс $[Nd(C_5H_4Me)_3]$ является тетрамером, в котором каждый атом Nd присоединен к трем η^5-циклам, а один цикл дополнительно η^1-координирован с соседним атомом неодима. Несмотря на объемный лиганд, был получен $[Sm(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_3]$ [42]. Комплексы $[Ln(C_5H_5)_2Cl]$ представляют собой димеры $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ln(\mu\text{-}Cl)_2Ln(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$. Мостиковые атомы хлора могут быть заменены, например, на H, CN или OR, причем донорные растворители разрушают мостики. Большинство моно-(C_5H_5)- и -(C_5Me_5)-соединений трижды сольватированы, например $[Ln(thf)_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)I_2]$.

Комплексы с двумя аналогичными лигандами — ионами $C_9H_7^-$ (инденид)

и $C_8H_8^{2-}$ (циклооктатетраенид, cot) — получают аналогичными способами. В твердом комплексе $[Sm(C_9H_7)_3]$ пятичленные циклы трех лигандов пентагапто-координированы; соединение проявляет незначительную склонность к образованию сольватов, по-видимому, из-за объемных ионов $C_9H_7^-$. Более легкие (и, следовательно, бóльшие по размеру) ионы Ln^{III} образуют $K[Ln(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$. Структура соединения церия(III) подобна «сэндвичевой» структуре так называемого «ураноцена» (с. 596). Подобные соединения других лантанидов характеризуются такими же ИК спектрами и, по-видимому, имеют аналогичное строение.

Известны также циклопентадиенильные производные лантанидов(II) [43]: $[Ln^{II}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ (Ln = Sm, Eu, Yb); можно было ожидать, что они изоструктурны ферроцену, но они на самом деле «скошенные», т.е. два цикла не параллельны, а наклонены относительно друг друга.

Алкилы и арилы

Алкилы и арилы лантанидов получают путем реакций обмена в ТГФ или эфире:

$$LnCl_3 + 3\,LiR \longrightarrow LnR_3 + 3LiCl$$

$$LnCl_3 + 4\,LiR \longrightarrow Li[LnR_4] + 3LiCl$$

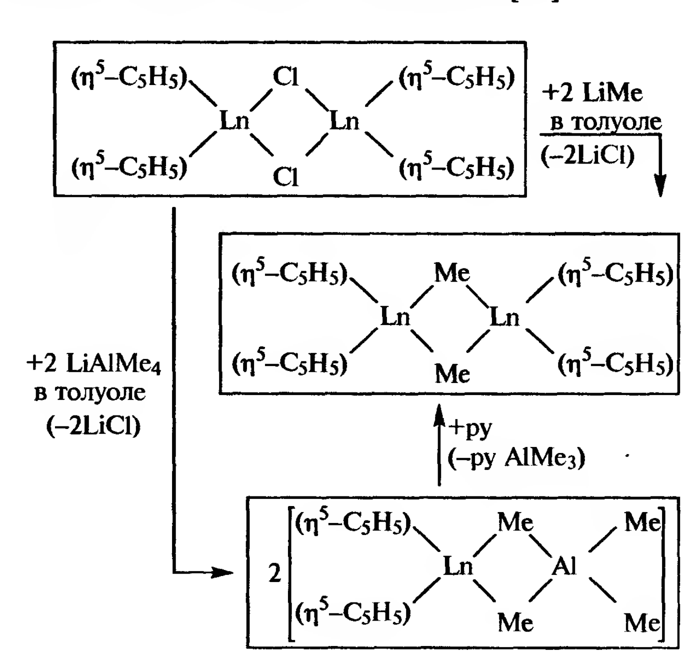
Трифенильные производные, вероятно, представляют собой полимеры. Комплекс $[Li(thf)_4]\cdot[Lu(C_6H_3Me_2)_4]$ — первое наиболее полно охарактеризованное соединение, в котором атом лютеция тетраэдрически координирован четырьмя σ-арильными группами. Более устойчивые продукты типа $[Ln(thf)_2R_3]$ получают с использованием объемных алкильных групп, например $-CH_2CMe_3$ и $-CH_2SiMe_3$.

Октаэдрические метильные производные $[LnMe_6]^{3-}$ известны для большинства лантанидов. Первое гомолигандное нейтральное алкильное производное лантанида [44] было получено по приведенной ниже реакции с использованием объемной группы $CH(SiMe_3)_2$:

$$Sm(OR)_3 + 3LiCH(SiMe_3)_2 \longrightarrow [Sm\{CH(SiMe_3)_2\}_3] + 3LiOR$$

Соединения, содержащие σ-связи лантанид–углерод, недавно были рассмотрены в обзоре [45].

Были получены также смешанные алкилциклопентадиениды тяжелых лантанидов [46]:



Литература

1 K.A. Gschneider Jr., L. Eyring (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths,* North-Holland, Amsterdam, Vol. 1, (1978) to Vol. 21, (1995). (Заслуживающий доверия источник информации по всем вопросам, касающимся лантанидов.)
2 F. Szabadvary, pp. 33–80, Vol. 11 (1988) (см. [1]).
3 C.K. Jørgensen, pp. 197–215, Vol. 11 (1988) (см. [1]).
4 C.H. Evans, *Chem. in Brit.*, **25**, 880–882 (1989).
5 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 14, pp. 1091–1115, 4th edn., Interscience, New York, 1995.
6 B. Jezowska-Trzebiatowska, S. Kopacz, T. Mikulski, *The Rare Earth Elements, Occurrence and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1990, 540 pp.

7 K.L. Nash, G.R. Choppin (eds.), *Separations of Elements*, Plenum, New York, 1995, 286 pp.
8 R.G. Bautista, N. Jackson (eds.), *Rare Earths, Resources, Science, Technology and Applications*, TMS, Warrendale USA, 1991, pp. 466.
9 R.G. Bautista, pp. 1–28, Vol. 21 (1995) (см. [1]).
10 D.A. Johnson, *J. Chem. Ed.*, **57**, 475–477 (1980).
11 D.A. Johnson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **20**, 1–132 (1977).
12 S. Cotton, *Lanthanides and Actinides*, Macmillan, Basingstoke, 1991, 192 pp.
13 G. Meyer, L.R. Morss (eds.), *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, Kluwer, Dordrecht, 1991, 367 pp.
14 M. Leskalä, L. Niinistö, pp. 203–334, Vol. 8 (1986); pp. 91–320, Vol. 9 (1987) (см. [1]).
15 T. Moeller, The Lanthanides, Chap. 44, pp. 1–101, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1973; Lanthanides and Actinides, Vol. 7, *MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry* (Series Two) (K.W. Bagnall, ed.), Butterworths, London, 1975, 329 pp.
16 R.G. Haire, L. Eyring, pp. 413–506, Vol. 18 (1994) (см. [1]).
17 L. Eyring, pp. 187–224; M. Guittard, J. Flahaut, pp. 321–352(см. [13]; для оксидов и сульфидов соответственно).
18 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т. Пер. с англ. – М.: Мир, т. 2, 1987; с. 253–255.
19 B.F. Hoskins, R.L. Martin, *Aust. J. Chem.*, **48**, 709–739 (1995).
20 См. 23–41 из [11].
21 H.A. Eick, pp. 365–412, Vol. 18 (1994) (см. [1]).
22 J.D. Corbett, pp. 159–173 (см. [13]).
23 G. Meyer, *Chem. Rev.*, **88**, 93–107 (1988); G. Meyer, T. Schleid, pp. 175–185 (см. [13]).
24 A. Simon, H. Mattausch, G.J. Miller, W. Bauhoffer, R.K. Kremer, pp. 191–285, Vol. 15 (1991) (см. [1]).
25 P. Girard, J.L. Namy, H.B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2693–2698 (1980).
26 A. Simon, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 159–183 (1988).
27 R.P. Ziebarth, J. Corbett, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 256–262 (1989).
28 H. Mattausch, R. Eger, J.D. Corbett, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **616**, 157–161 (1992).
29 H.M. Artelt, T. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **618**, 18–25 (1992).
30 N. Sabbatini, M. Guardigoli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Revs.*, **123**, 201–228 (1993).
31 J.V. Beitz, pp. 159–196, Vol. 18 (1994) (см. [1]).
32 F.A. Hart, Scandum, Yttrium and the Lanthanides, Chap. 39, pp. 1059–1127, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1987.
33 Y. Ying, Y. Ru-Dong, *Polyhedron*, **11**, 963–966 (1992).
34 E.N. Rizkalla, G.R. Choppin, pp. 529–558, Vol. 18 (1994) (см. [1]); T. Kowall, F. Foglia, L. Helm, A.E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3790–3799 (1995).
35 A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, Y. Koizumi, *Coord. Chem. Revs.*, **92**, 29–43 (1988).
36 J.-C.G. Bunzli, B. Klein, D. Wessner, *Inorg. Chim. Acta*, **44**, L147–L149 (1980).
37 D.C. Bradley, *Chem. Revs.*, **89**, 1317–1322 (1989).
38 R.A. Andersen, D.H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **17**, 1962–1965 (1978).
39 D.C. Bradley, H. Chudzynska, D.M. Frigo, M.E. Hammon, M.B. Hursthouse, M.A. Mazid, *Polyhedron*, **9**, 719–726 (1990).
39a E.C. Constable, *Adv. Inorg. Chem.*, **34**, 1–64 (1989).
40 M.D. Fryzuk, T.S. Haddad, D.J. Berg, *Coord. Chem. Revs.*, **99**, 137–212 (1990).
41 C.J. Schaverien, *Adv. Organometallic Chem.*, **36**, 283–362 (1994).
42 W.J. Evans, S.L. Gonzales, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7423–7424 (1991).
43 W.J. Evans, *Polyhedron*, **6**, 803–835 (1987).
44 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.G. Smith, R.A. Bartlett, P.P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1007–1009 (1988).
45 S.A. Cotton, *Coord. Chem. Revs.*, **160**, 93–127 (1997).
46 J. Holton, M.F. Lappert, D. G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood, W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 45–61 (1979).

			1 H	2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

31 Актиниды и трансактинидные элементы ($Z = 90–103$ и 104–112)

31.1. Введение

Актиниды (актиноиды или актиноны) — это 14 элементов от тория до лоуренсия включительно, следующих в периодической системе за актинием. Они являются аналогами лантанидов, поскольку им соответствует заполнение электронами 5*f*-орбиталей, тогда как в ряду лантанидов заполняются 4*f*-орбитали. Положение актиния, как и лантана, в какой-то степени двусмысленно, и, хотя сам актиний не относится к актинидам, его часто рассматривают вместе с актинидами для сопоставления.

До 1940 г. были известны только встречающиеся в природе актиниды — торий, протактиний и уран; все остальные были в последующие годы получены искусственно. «Трансактиниды» все еще продолжают синтезировать, и к настоящему времени надежно установлены девять элементов с атомными номерами 104–112. Двадцать изготовленных человеком трансурановых элементов вместе с технецием и прометием составляют теперь одну пятую от числа всех известных химических элементов.

В 1789 г. М. Клапрот исследовал минерал, именуемый теперь урановой смоляной рудой, который считали в то время смешанным оксидом цинка, железа и вольфрама. Он показал, что этот минерал содержит новый элемент, назвав его *ураном* в честь открытой незадолго до этого планеты Уран. В 1828 г. Й. Берцелиус из норвежского минерала, ныне известного как торит, выделил оксид и назвал его *thoria* в честь скандинавского бога войны Тора. Восстановлением тетрахлорида металлическим калием он получил новый металл — *торий*. Этот же метод впоследствии использовал Э. Пелиго, впервые получивший в 1841 г. металлический уран.

Более редкий элемент протактиний был неизвестен вплоть до 1913 г., когда К. Фаянс и О. Гёринг идентифицировали ^{234}Pa как промежуточный продукт радиоактивного распада ^{238}U:

$$^{238}_{92}\text{U} \xrightarrow{-\alpha} {}^{234}_{90}\text{Th} \xrightarrow{-\beta^-} {}^{234}_{91}\text{Pa} \xrightarrow{-\beta^-} {}^{233}_{92}\text{U}$$

Они назвали этот изотоп нового элемента бревием из-за его небольшого периода полураспада (6,70 ч). Более устойчивый изотоп ^{231}Pa ($t_{1/2} = 32\,760$ лет) был идентифицирован три года спустя О. Ганом и Л. Майтнер и независимо Ф. Содди и Д. Кранстоном как продукт распада ^{235}U:

$$^{235}_{92}\text{U} \xrightarrow{-\alpha} {}^{231}_{90}\text{Th} \xrightarrow{-\beta^-} {}^{231}_{91}\text{Pa} \xrightarrow{-\alpha} {}^{227}_{89}\text{Ac}$$

Как непосредственный предшественник актиния в этом радиоактивном ряду он был назван протоактинием, в 1949 г. его наименование было укорочено до *протактиния*. Из-за низкого содержания в природе о его химии было известно очень немногое вплоть до 1960 г., когда Э. Мэддок с сотрудниками из Управления по атомной энергии Великобритании получил 130 г протактиния, переработав для этого 60 т шламов, накопившихся после извлечения урана из руд, содержащих UO_2. Благодаря этому образцу, распределенному по многим лабораториям всего мира, была получена большая часть наших знаний о химии протактиния.

В начале XX в. периодическая таблица заканчивалась элементом 92. Но после того как Дж. Чедвик в 1932 г. открыл нейтрон и было установлено, что захват нейтрона тяжелым атомом часто сопровождается последующей эмиссией электрона и образованием следующего по положению в периодической системе элемента, синтез новых элементов стал реальной и волнующей возможностью. Э. Ферми и другие ученые поспешили синтезиро-

вать элемент 93 нейтронной бомбардировкой урана-238, но постепенно стало очевидно, что основным результатом этого процесса было не образование элемента 93, а деление ядер, приводящее к образованию более легких элементов. Однако в 1940 г. Э. Макмиллан и Ф. Эйблсон в Беркли (Калифорния) сумели среди продуктов деления идентифицировать короткоживущий ($t_{1/2} = 2,355$ сут) изотоп элемента 93[1]:

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U \xrightarrow{-\beta^-} ^{239}_{93}Np$$

Поскольку этот элемент в начавшей с тех пор расширяться периодической системе следует за ураном, он был назван *нептунием* (за планетой Уран следует Нептун).

В течение следующих 25 лет с применением метода бомбардировки ядер различными частицами были один за другим получены [1–4] все остальные актинидные элементы (табл. 31.1), хотя по соображениям национальной безопасности публикации о результатах этой работы нередко запаздывали. Ведущую роль здесь играл Г. Сиборг из Калифорнийского университета в Беркли, заслуги которого уже в 1951 г. были отмечены присуждением ему и Э. Макмиллану Нобелевской премии по химии.

Выделение и изучение этих элементов, особенно наиболее тяжелых из них, поставили перед исследователями очень сложные проблемы. Новые элементы не образуются в индивидуальном состоянии, и должны быть отделены от других актинидов, а также от лантанидов, возникающих вместе с ними в результате реакций деления ядер. Кроме того, все актиниды радиоактивны, причем их устойчивость падает по мере увеличения атомного номера. Из-за этого, во-первых, необходимо использовать сложные системы радиационной защиты, а во многих случаях все операции должны проводиться в условиях дистанционного контроля. Во-вторых, более тяжелые элементы образуются лишь в исключительно малых количествах. Так, выход менделевия в первых экспериментах был неправдоподобно низок и составлял всего от 1 до 3 атомов за эксперимент. Парадоксально, но интенсивный радиоактивный распад в то же время облегчает обнаружение этих очень малых количеств: во-первых, благодаря развитию и использованию систематики процессов радиоактивного распада, позволяющей в деталях предсказывать свойства радиоактивных изотопов, и, во-вторых, используя сам радиоактивный распад для обнаружения и счета синтезированных атомов. В соответствии с условиями, налагаемыми названными обстоятельствами, для разделений использовались ионообменные методы, а идентификация элементов осуществлялась методом радиоактивных индикаторов (с использованием нерадиоактивных носителей) и по характеристикам их ядерного распада. Поскольку количества новых элементов, которыми располагали исследователи, были очень малы, особенно в случае калифорния и более тяжелых элементов, ясно, что все это было бы неосуществимо без точного предсказания их химических свойств. Такое предсказание оказалось возможным на основе выдвинутого Сиборгом в 1944 г. положения о том, что эту группу элементов следует рассматривать как вторую *f*-серию, сходную с лантанидами. (Торий, протактиний и уран до этого считали переходными элементами соответственно 4, 5 и 6-й групп.)

Предполагалось, что за 103 элементом будут располагаться 6*d*-элементы, образующие четвертый переходной ряд, и попытки синтезировать эти элементы продолжались в течение последних 30 лет. Все 10 элементов этого ряда (включая, разумеется, актиний) теперь известны, им посвящен раздел о трансактинидных элементах (с. 596). Эта работа, потребовавшая совместных усилий ученых многих стран, выполнялась в лаборатории Лоуренса в Беркли, Объединенном институте ядерных исследований в Дубне и Центре исследования тяжелых ионов (GSI) в Дармштадте (Германия).

Сверхтяжелые элементы

Поскольку с увеличением атомного номера периоды полураспада известных трансурановых элементов и их устойчивость по отношению к спонтанному делению уменьшаются, перспектива синтеза еще более тяжелых элементов кажется весьма удручающей. Однако теоретические расчеты устойчивости ядер, основанные на концепции замкнутых нуклонных оболочек (см. т. 1, с. 21), предсказывают существование «острова стабильности» вблизи $Z = 114$ и $N = 184$ [6]. Поэтому усилия были направлены на получение элемента 114 (аналог свинца в группе 14) и соседних «сверхтяжелых»

[1] Изотоп $^{239}_{93}Np$ испытывает также β^--распад и превращается в элемент 94, но это не было замечено, пока элемент 94 (плутоний) не был получен из $^{238}_{93}Np$.

Таблица 31.1. Открытие (синтез) искусственных актинидов

Элемент	Авторы	Дата	Синтез	Происхождение названия
93 Нептуний, Np	Э. Макмиллан и Ф. Эйблсон	1940	Бомбардировка $^{238}_{92}U$ нейтронами	Планета Нептун
94 Плутоний, Pu	Г. Сиборг, Э. Макмиллан, Дж. Кеннеди и А. Валь	1940	Бомбардировка $^{238}_{92}U$ ядрами $^{2}_{1}H$	Планета Плутон (следующая планета за Нептуном)
95 Америций, Am	Г. Сиборг, Р. Джеймс, Л. Морган и А. Гиорсо	1944	Бомбардировка $^{239}_{94}Pu$ нейтронами	Америка (по аналогии с Eu, названным в честь Европы)
96 Кюрий, Cm	Г. Сиборг, Р. Джеймс и А. Гиорсо	1944	Бомбардировка $^{239}_{94}Pu$ ядрами $^{4}_{2}He$	П. и М. Кюри (по аналогии с Gd, названным в честь Ю. Гадолина)
97 Берклий, Bk	С. Томпсон, А. Гиорсо и Г. Сиборг	1949	Бомбардировка $^{241}_{95}Am$ ядрами $^{4}_{2}He$	Беркли (по аналогии с Tb, названным в в честь городка Иттерби)
98 Калифорний, Cf	С. Томпсон, К. Стрит, А. Гиорсо и Г. Сиборг	1950	Бомбардировка $^{242}_{96}Cm$ ядрами $^{4}_{2}He$	Калифорния (по расположению лаборатории)
99 Эйнштейний, Es	Сотрудники лабораторий в Беркли, Аргонне и Лос-Аламосе (США)	1952	Обнаружен в осколках первого термоядерного взрыва	Альберт Эйнштейн (установил взаимосвязь между массой и энергией)
100 Фермий, Fm	Сотрудники лабораторий в Беркли, Аргонне и Лос-Аламосе (США)	1952	Обнаружен в осколках первого термоядерного взрыва	Энрико Ферми (первым осуществил цепную реакцию деления в ядерном реакторе)
101 Менделевий, Md	А. Гиорсо, Б. Харви, Г. Чоппин, С. Томпсон и Г. Сиборг	1955	Бомбардировка $^{253}_{99}Es$ ядрами $^{4}_{2}He$	Димитрий Менделеев (создатель периодической системы элементов)
102 Нобелий, No[а]	Сотрудники лабораторий в Дубне (СССР) [б]	1965	Бомбардировка $^{243}_{95}Am$ ядрами $^{15}_{7}N$ (или $^{238}_{92}U$ ядрами $^{22}_{10}Ne$)	Альфред Нобель (пожертвовал средства на развитие науки) [а]
103 Лоуренсий, Lr[в]	Сотрудники лабораторий в Беркли и Дубне	1961–1971[г]	Бомбардировка смеси изотопов $_{98}Cf$ ядрами $^{10}_{5}B$, $^{11}_{5}B$ и $^{243}_{95}Am$ ядрами $^{18}_{8}O$ и др.	Эрнест Лоуренс (создатель циклотрона)

[а] Первая заявка на открытие элемента 102 поступила в 1957 г. от международного коллектива ученых Нобелевского института физики в Стокгольме. Подтвердить их результаты не удалось, но название элемента, предложенное ими, было принято.
[б] Исчерпывающая оценка работ, выполненных в Дубне, Беркли и других лабораториях, дана Рабочей группой по трансфермиевым элементам — нейтральной международной группой, образованной совместным решением ИЮПАК и ИЮПАП в 1987 г. [5].
[в] Ранее Lw; принятый теперь символ элемента рекомендован ИЮПАК в 1965 г.
[г] Из заключения Рабочей группы по трансфермиевым элементам: «В сложной ситуации, возникшей в связи с элементом 103, когда имеется несколько относящихся к разным изотопам статей различной степени полноты и убедительности, ни одну из которых нельзя считать окончательно решающей, невозможно сказать ничего другого, кроме того, что для полной уверенности в открытии этого элемента потребовалось более десяти лет, в результате чего были подтверждены результаты, полученные как в Беркли, так и в Дубне». Детальный анализ многих относящихся к этой проблеме публикаций приведен в отчете [5].

элементов бомбардировкой тяжелых нуклидов различными тяжелыми ионами, однако ожидаемого успеха в этом направлении пока не последовало.

Были также предприняты попытки поиска сверхтяжелых элементов с $Z = 112–115$ в природных рудах Hg, Tl, Pb и Bi, исходя из предположения, что в процессах геохимической эволюции они должны были следовать за своими аналогами и что они могут быть обнаружены по радиационным повреждениям, вызванным процессами их радиоактивного распада (при большой энергии единичного акта распада) в течение геологического времени. Ранние сообщения об открытии сверхтяжелых элементов в природных рудах были впоследствии убедительно опровергнуты [7]. Более поздние сообщения об успешном обнаружении этих элементов пока не нашли подтверждения. Но в любом случае концентрации сверхтяжелых элементов в исследованных образцах будут чрезвычайно малы (менее 10^{-13}) [8].

31.2. Актинидные элементы [2, 3, 9–12]

31.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Все известные изотопы актинидных элементов радиоактивны, и периоды их полураспада таковы, что лишь ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U и, возможно, ^{244}Pu могли сохраниться на Земле за время, прошедшее после образования Солнечной системы. Кроме того, продолжающиеся процессы распада и захвата нейтронов генерируют равновесные количества некоторых изотопов. Из них наиболее заметным является ^{234}U ($t_{1/2} = 2{,}45 \cdot 10^5$ лет), на который приходится 0,0054% всех изотопов природного урана. Как продукт распада ^{235}U образуется ^{231}Pa (и, следовательно, ^{227}Ac), а по реакциям ^{235}U и ^{238}U с нейтронами образуются соответственно ^{237}Np и ^{239}Pu, вследствие чего в природе обнаруживаются следы Pa, Np и Pu. Однако лишь Th и U встречаются в природе в количествах, представляющих практический интерес, причем эти два элемента далеко не редки: содержание тория в земной коре составляет $8{,}1 \cdot 10^{-4}$%, т.е. он почти так же распространен, как бор, а уран, содержание которого в земной коре составляет $2{,}3 \cdot 10^{-4}$%, более распространен, чем олово. Схемы радиоактивного распада естественных долгоживущих изотопов ^{232}Th, ^{235}U и ^{238}U, а также реализованный лишь искусственно радиоактивный ряд, начинающийся с ^{241}Pu, приведены на рис. 31.1.

Торий распространен широко, но в небольших количествах, его промышленными источниками служат лишь монацитовые пески (см. с. 547) и минеральные конгломераты Онтарио. Монацитовые пески найдены в Индии, Южной Африке, Бразилии, Австралии и Малайзии. В отдельных случаях они могут содержать до 20% ThO_2, но обычно содержат менее 10%. В канадских рудах торий присутствует в виде ураноторита, смешанного силиката Th и U, сопровождаемого урановой смолкой. Хотя содержание ThO_2 в руде составляет лишь 0,4%, получение из нее Th как побочного продукта при извлечении урана оказывается экономически оправданным.

Уран также широко распространен, и, поскольку он, вероятно, кристаллизовался лишь на поздних стадиях образования изверженных пород, он оказывается большей частью рассеянным в массе более древних пород. Процессы концентрирования в результате выщелачивания и последующего переосаждения породили большое разнообразие оксидных минералов, из которых наиболее важные — урановая смолка (или уранинит) U_3O_8 и карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$. Но даже эти минералы обычно диспергированы в массе пустой породы, и типичные руды содержат лишь около 0,1% U. Многие из более пригодных к эксплуатации месторождений урана теперь близки к истощению. Основные источники урана находятся в Канаде, Африке и странах бывшего СССР.

Все трансурановые элементы могут быть получены только искусственно. К настоящему времени во всем мире произведено около 1200 т плутония, из них три четверти получено в реакторах гражданского назначения.

31.2.2. Производство и применение металлов-актинидов [2, 9]

Отделение основного осадка гидратированного диоксида тория от лантанидов при переработке монацитовых песков в общих чертах показано на рис. 30.1 (с. 549). Этот осадок может быть затем растворен в азотной кислоте, после чего торий можно экстрагировать трибутилфосфатом (ТБФ) $(Bu^nO)_3PO$, разбавленным керосином. Урановые руды Канады выщелачивают серной кислотой, и анионный сульфатный комплекс урана избирательно поглощают анионообменной смолой. Оставшийся в растворе торий отделяют от Fe, Al и других металлов экстракцией.

Металлический торий получают восстановлением ThO_2 кальцием либо восстановлением $ThCl_4$ кальцием или магнием в атмосфере аргона (подобно Ti, мелкодисперсный Th чрезвычайно реакционноспособен в горячем состоянии).

Использование тория в настоящее время ограничено, и его годовое производство составляет несколько сотен тонн, причем около половины этого количества все еще расходуется на производство газокалильных сеток (см. с. 547). Производство тория как побочного продукта при получении лантанидов и урана могло бы быть без труда увеличено, если бы оказалось целесообразным использовать его в больших количествах в качестве ядерного топлива (см. ниже).

Технология производства урана, если говорить о деталях, зависит от типа перерабатываемой руды. Обычно после дробления и обогащения традиционными физическими методами руду обжигают и выщелачивают серной кислотой в присутствии окислителя, например MnO_2 или $NaClO_3$, чтобы

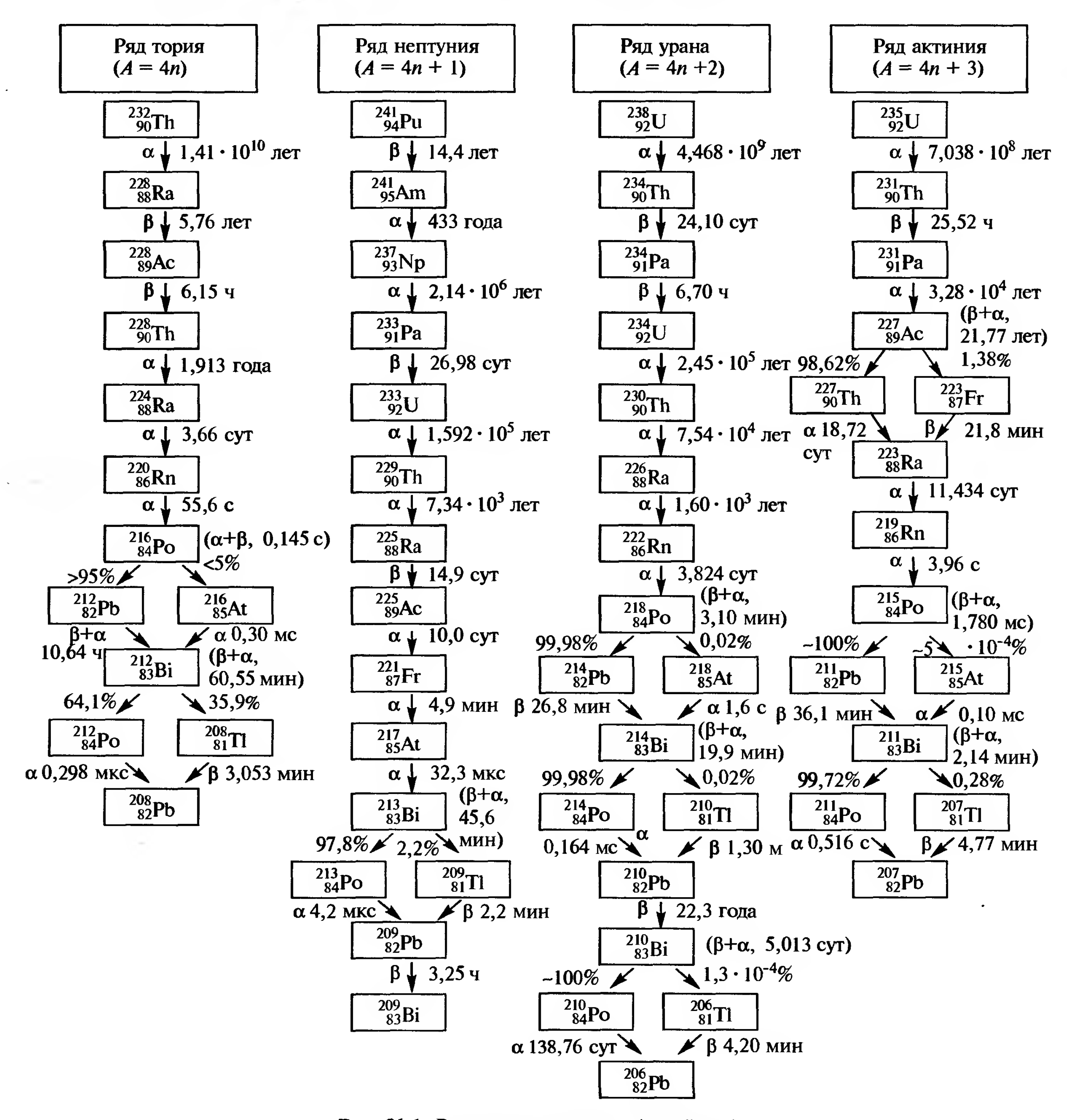


Рис. 31.1. Радиоактивные ряды (семейства)

перевести весь уран в UO_2^{2+}. В типичном процессе уран в виде сульфатного комплекса сначала концентрируют на анионообменной смоле, затем элюируют крепкой HNO_3 и очищают экстракцией ТБФ в смеси с керосином или гексаном. После реэкстракции из органической фазы получают водный сульфатный раствор, из которого аммиаком осаждают так называемый «желтый кек»[1]. Последний переводят сначала в UO_3 прокаливанием при 300 °С и затем в UO_2 восстановлением H_2 при 700 °С. Металлический уран обычно получают восстановлением UF_4 магнием при 700 °С.

Если не считать давно известного применения небольших количеств урана для окрашивания стек-

[1] Желтый кек представляет собой сложную смесь солей и оксидов, состав которой приблизительно соответствует формуле $(NH_4)_2U_2O_7$, но зависит от метода его получения (см. с. 276 в [2]).

ла и керамики, уран используется только в качестве ядерного топлива. Масштабы его потребления для этой цели зависят от вопросов, связанных с охраной окружающей среды и политической обстановкой. В 1994 г. его мировое производство после почти десяти лет падения составило 31 000 т, 30% которых приходилось на Канаду и по 23% на страны бывшего Советского Союза и Африки (Нигерия, Намибия, ЮАР, Габон). Это, однако, составило лишь половину того, что требовалось для обеспечения работы ядерных реакторов. Остальное было восполнено за счет рециркуляции топлива и заимствования из резервов (которых, как ожидалось, должно было хватить еще на 4–5 лет).

Ядерные реакторы и атомная энергия [13–15]

В процессе ядерного деления тяжелое атомное ядро расщепляется на два обладающих большой кинетической энергией меньших ядра (осколка) и некоторое число нейтронов; если нейтроны образуются в достаточном количестве и обладают нужной энергией, они могут вызвать деление других ядер, что приводит к самораспространяющейся цепной реакции. Кинетическая энергия осколков в результате их соударений с соседними атомами быстро превращается в теплоту, количество которой примерно в 10^6 раз превышает теплоту, выделяющуюся при химическом сгорании такой же массы горючего материала, например угля.

Практически единственным природным ядром, способным к делению, является $^{235}_{92}U$, содержащийся в природной смеси изотопов в количестве 0,72%:

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow 2\,\text{осколка} + x^{1}_{0}n \;(x = 2\text{–}3)$$

Так называемые быстрые нейтроны, которые образуются при делении, обладают энергией 2 МэВ ($190 \cdot 10^6$ кДж · моль$^{-1}$) и в малой степени способны вызывать деление новых ядер $^{235}{}_{92}U$. Более активны в этом отношении медленные или тепловые нейтроны с энергией порядка 0,025 эВ (2,4 кДж · моль$^{-1}$), эквивалентной тепловой энергии частицы при температуре окружающей среды. Таким образом, чтобы запустить и поддерживать цепную реакцию в уране, неэффективности быстрых нейтронов необходимо противопоставить либо увеличение доли $^{235}_{92}U$ (т.е. произвести обогащение топлива), либо замедление быстрых нейтронов. Кроме того, нужно, чтобы количество урана было достаточно для предотвращения излишних потерь нейтронов через его поверхность (т.е. должна быть превышена так называемая критическая масса). Чтобы реакция не вышла из-под контроля, требуется также регулируемый поглотитель нейтронов, обеспечивающий равенство скоростей образования и поглощения нейтронов.

Впервые самоподдерживающаяся ядерная цепная реакция деления была осуществлена под руководством Э. Ферми 2 декабря 1942 г. на заброшенном поле для игры в мяч университета в Чикаго. Процессы обогащения ядерного топлива тогда еще не были разработаны, поэтому секции, состоящие из диоксида урана UO_2 природного изотопного состава и графита, исполнявшего роль замедлителя нейтронов, попеременно укладывались друг на друга (поэтому первоначально ядерные реакторы по-английски называли *atomic pile; pile* — штабель, куча, груда). Реакция контролировалась полосками металлического кадмия, которые можно было или опускать вглубь реактора, или приподнимать. Чтобы в таком несовершенном реакторе достичь критических условий, необходимых для начала самоподдерживающейся реакции, потребовалось 6 т металлического урана, 50 т диоксида урана и ~400 т графита. Поразительный успех группы Ферми дал повод к предположениям о возможности протекания аналогичного процесса в природе [16]. В результате одного из наиболее эффектных из когда-либо проводившихся научных исследований ныне с полной определенностью установлено, что такие естественно возникшие цепные реакции действительно протекали в геологическом прошлом, когда условия для их протекания были гораздо более благоприятными, чем в настоящее время (см. дополнение 31.1).

Если цепная реакция проводится с целью получения энергии, пригодной для дальнейшего использования, генерируемая ею теплота должна быть отведена из реактора с помощью подходящего теплоносителя и затем, обычно с применением паровых турбин, преобразована в электрическую энергию. Высокие температура и радиоактивность внутри реактора накладывают жесткие и совершенно новые ограничения на его конструкцию, с которыми техника ранее не встречалась. Выбор топлива, материала контейнера (оболочки), в который топливо помещается, замедлителя, теплоносителя, средств контроля потребовали решения многих проблем в ядерной физике, химии, металлургии, машиностроении. Тем не менее первая промышленная атомная электростанция (до этого строились лишь экспериментальные реакторы или реакторы для получения

Дополнение 31.1. Природные ядерные реакторы — феномен Окло [17]

Природный уран почти полностью состоит из α-излучателей ^{235}U и ^{238}U. Поскольку ^{235}U распадается в шесть с лишним раз быстрее, чем ^{238}U (см. рис. 31.1), доля ^{235}U в смеси изотопов со временем медленно, но неуклонно уменьшается. До 1972 г. все исследования встречающегося в природе урана показывали, что это соотношение весьма стабильно держится на уровне 0,7202±0,0006%*). Однако в 1972 г. сотрудники лаборатории Комиссариата по атомной энергии Франции в Пьерлатте, проводя обычный масс-спектрометрический анализ, получили значение 0,7171%. Разница была невелика, но значима.

Сначала предположили загрязнение образца промышленным ураном, обедненным более легким изотопом, но постепенно поняли, что такое обеднение характерно лишь для руды, добываемой в Окло в Габоне, вблизи западного побережья (1°25′ южной широты и 13°10′ западной долготы). Было немедленно предпринято тщательное исследование рудника и обнаружено, что руда обеднена неравномерно и сильнее всего на участках с наиболее высоким общим содержанием урана. Рекордное обеднение с поразительно низким (всего 0,296%) содержанием ^{235}U было обнаружено на участке, где общее содержание U в руде достигало 60%. Неправдоподобное, если принять во внимание множество строгих требований к конструкции создаваемых человеком ядерных реакторов, но единственное удовлетворительное объяснение обнаруженного феномена состоит в том, что в Окло расположен потухший доисторический природный ядерный реактор. Теперь известно, что таких реакторов в бассейне Франсвилль, к которому относится Окло, было 14, и все они выработаны, но еще один примерно в 30 км юго-восточнее Бангомбе, как надеются, удастся сохранить почти нетронутым.

Рудное тело в Окло подстилают осадочные породы, отложившиеся, как полагают, около $1{,}8 \cdot 10^9$ лет назад. Минералы U^{IV} в изверженных горных породах, образовавшиеся на ранних этапах истории Земли, когда ее атмосфера была еще восстановительной, под действием атмосферы, ставшей к тому времени окислительной, превратились в растворимые соли U^{VI}. В результате бактериального восстановления уран в виде соединений U^{IV} был вновь осажден в ил речной дельты и постепенно погребен под другими осадочными отложениями. Во время этого процесса подстилающие гранитные породы сместились, руды, содержавшие около 0,5% U, были раздроблены, и вода, просачивающаяся через трещины, создала богатые карманы руды, состоявшей местами из почти чистого UO_2. В то время содержание ^{235}U в уране было близко к 3%; до этой величины теперь искусственно обогащают топливо для наиболее современных реакторов, использующих тяжелую воду в качестве замедлителя.

При этих условиях могла быть достигнута критическая масса и инициирована ядерная цепная реакция, в качестве необходимого замедлителя выступала вода. Количество воды (15%), гидратирующей ассоциированные с рудой глины, было бы идеальным для этой цели. По мере протекания реакции и постепенного повышения температуры вода удалялась, что вызывало «недозамедление» нейтронов и тормозило реакцию, позволяя избежать ее неконтролируемого «разгона». В результате подобный реактор мог действовать стационарно или, возможно, в режиме медленной пульсации, так как вода попеременно то удалялась из руды (вызывая потерю критичности и охлаждение), то вновь поглощалась ею (с восстановлением критичности и возобновлением нагревания).

Дополнительный контроль реакций должны были осуществлять поглощающие нейтроны «яды», подобные литию и бору, которые почти всегда присутствуют в глинах. Концентрация этих элементов в глинах Окло относительно мала, что явилось одним из факторов, позволивших начаться реакциям деления. По мере того как ядерное топливо в исходных богатых карманах выгорало, яды в окружающей руде одновременно «выжигались» пронизывавшими ее нейтронами. Таким образом, лишь ненамного более бедная руда, которой первоначально только яды мешали стать критической, постепенно становилась таковой, и цепная реакция могла распространяться дальше по рудному телу. Полагают, что такие реакторы действовали в течение приблизительно $(0{,}2\text{–}1) \cdot 10^6$ лет с мощностью 10–100 кВт и все вместе потребили за это время 4–6 т ^{235}U из общего запаса урана около 400 000 т. Сохранение ископаемых реакторов до наших дней — результат погребения их под другими породами, что защитило уран от нового растворения.

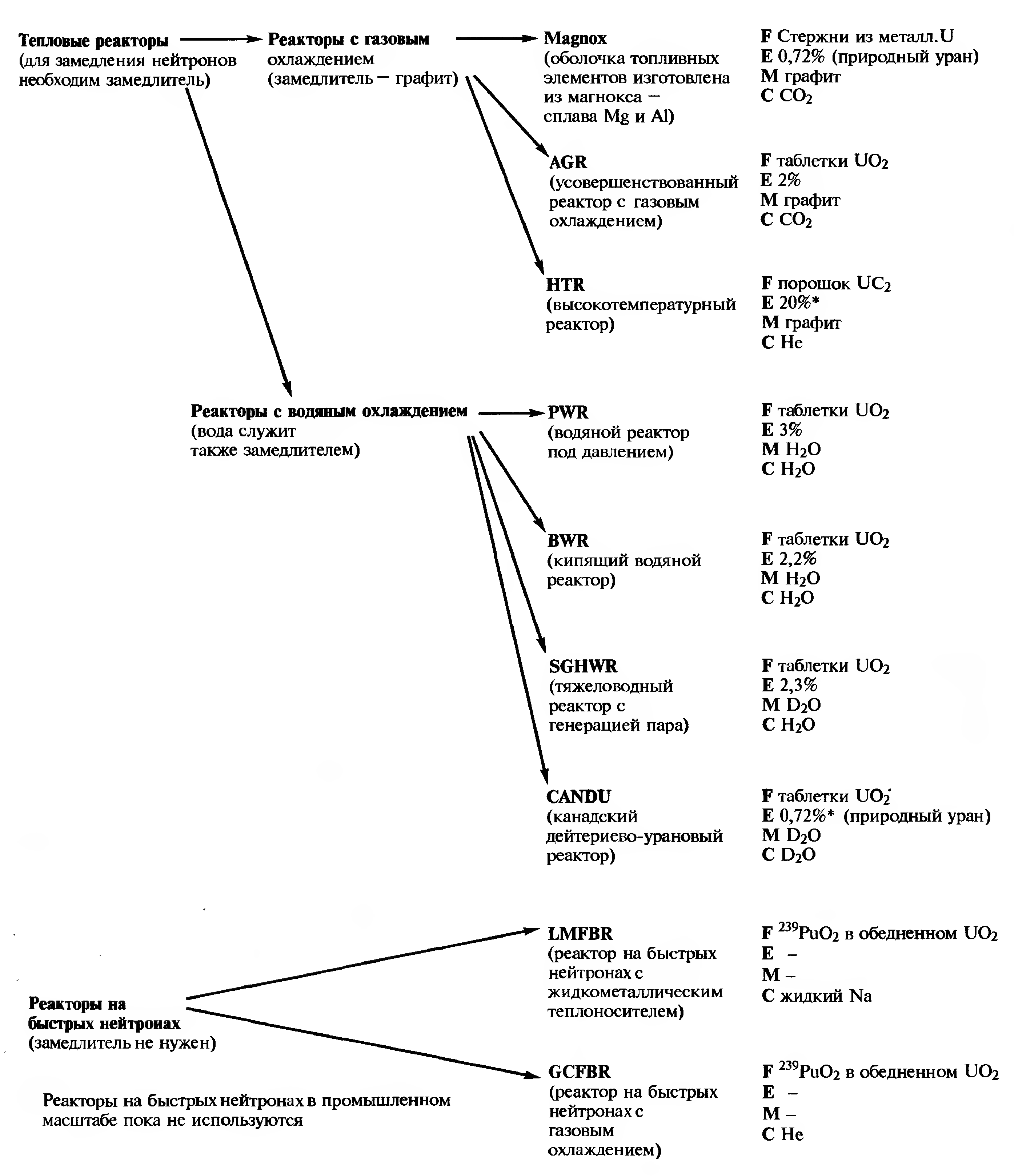
Прямым подтверждением изложенного объяснения феномена Окло служит присутствие в реакторных зонах по меньшей мере половины из более чем 30 продуктов деления урана. Хотя растворимые соли, например щелочных и щелочноземельных металлов, были выщелочены, лантаниды и платиновые металлы в этих зонах сохранились, наряду со следами захваченных криптона и ксенона. Наиболее показателен факт совпадения наблюдаемого распределения различных изотопов этих элементов с их распределением в продуктах деления, а не с обычно наблюдаемым в земных условиях распределением. Причины длительного удерживания этих элементов на одном месте, несомненно, имеют отношение к проблеме долговременного хранения ядерных отходов, и поэтому являются предметом продолжающихся исследований.

Условия, вызвавшие феномен Окло, могли действовать и в других, пока еще неизвестных местах, но ввиду происшедшего естественного снижения содержания ^{235}U в природном уране возможность инициирования природной цепной реакции в настоящее время или в будущем может быть полностью исключена.

*) Если, как предполагается (см. т. 1, с. 21), Земля образовалась около $4{,}6 \cdot 10^9$ лет назад, доля ^{235}U в то время должна была составлять ~25%.

плутония для атомных бомб) была пущена уже в 1956 г. в г. Колдер-Холл (графство Камберленд, Великобритания)[1]. С тех пор в разных странах разработано много реакторов различных типов (рис. 31.2). В настоящее время (1996 г.) атомные реакторы используются для получения энергии в 30 странах.

[1] В СССР атомная электростанция в Обнинске мощностью 5000 кВт была пущена двумя годами раньше. — *Прим. перев.*



* В реакторах HTR и CANDU в качестве топлива можно использовать также ^{232}Th–^{233}U

Рис. 31.2. Различные типы используемых ныне или разрабатываемых ядерных реакторов (F (fuel) — топливо; E (enrichment) — обогащение, выраженное в % ^{235}U; M (moderator) — замедлитель; C (coolant) — теплоноситель)

Топливо. Хотя концентрация ^{235}U в природном уране достаточна для поддержания цепной реакции, ее фактическое снижение за счет материала оболочки топливного элемента и других материалов, используемых в конструкции реактора, делает более предпочтительным обогащение топлива. Так, если в качестве замедлителя или охлаждающего теплоносителя применяется обычная (легкая) вода, необходима концентрация ^{235}U 2–3%, чтобы компенсировать неизбежное поглощение нейтронов протонами воды. Обогащение позволяет также снизить критический размер реактора, увеличивая в то же время его стоимость.

Первоначально в реакторах использовали металлический уран, но теперь он вытеснен диоксидом UO_2, который химически менее реакционноспособен и более тугоплавок. Иногда используют также карбид UC_2, но он неустойчив по отношению к кислороду.

Помимо природного ^{235}U, еще два способных к делению ядра могут быть получены искусственно. Это $^{239}_{94}Pu$ и $^{233}_{92}U$, которые при облучении нейтронами образуются соответственно из $^{238}_{92}U$ и $^{232}_{90}Th$:

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U \xrightarrow[23{,}5\ \text{мин}]{-\beta^-} ^{239}_{93}Np \xrightarrow[2{,}36\ \text{сут}]{-\beta^-} ^{239}_{94}Pu \xrightarrow[2{,}41\cdot 10^4\ \text{лет}]{-\alpha}$$

$$^{232}_{90}Th + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{233}_{90}Th \xrightarrow[22{,}3\ \text{мин}]{-\beta^-} ^{233}_{91}Pa \xrightarrow[27{,}0\ \text{сут}]{-\beta^-} ^{233}_{92}U \xrightarrow[1{,}59\cdot 10^5\ \text{лет}]{-\alpha}$$

Ясно, что ^{239}Pu в соответствии с первой из этих реакций в той или иной степени образуется во всех действующих реакторах, поскольку в них содержится ^{238}U, и это обстоятельство влияет на эффективность реактора. Наиболее существенна здесь возможность получения делящегося материала в количестве, превышающем его затраты на эту операцию. Подобный «бридинг» ^{239}Pu (*breeding* — размножение) невозможен в тепловых реакторах, так как общий выход нейтронов при делении ^{235}U для этого недостаточен. Но, если замедлитель отсутствует, а топливо обогащено, быстрые нейтроны образуются в количестве, достаточном для расширенного воспроизводства делящегося материала. Реакторы-размножители на быстрых нейтронах еще не используются в промышленном масштабе, но их прототипы уже работают во Франции, Великобритании и Японии. В таких реакторах центральная часть, содержащая PuO_2 в обедненном UO_2 (т.е. $^{238}UO_2$), окружена оболочкой из обедненного в еще большей степени UO_2, в которой и генерируется ^{239}Pu. Используя и ^{238}U, а не только ^{235}U, такие реакторы могут производить из естественного урана в 50–60 раз больше энергии, позволяя таким образом эффективнее использовать запасы наиболее пригодных для переработки урановых руд. К сожалению, существуют определенные опасности, связанные с «плутониевой энергетикой», они широко обсуждались и вызвали серьезные возражения против ее развития. Поэтому ее будущая судьба будет решаться с учетом социальных и политических факторов, а не только экономических обстоятельств.

Общий выход тепловых нейтронов при делении ^{233}U выше, чем при делении ^{235}U, и, кроме того, ^{232}Th лучше поглощает нейтроны, чем ^{238}U. В результате этого бридинг ^{233}U оказывается возможным даже в тепловых реакторах. К сожалению, применение цикла $^{232}Th/^{233}U$ тормозится проблемами переработки выгружаемого из реактора материала, обусловленными очень высокой энергией γ-излучения некоторых дочерних продуктов.

Обогащение топлива. Все практически используемые процессы обогащения требуют, чтобы уран находился в форме газа, в качестве которого всегда используют UF_6 (см. с. 587). Важное преимущество этого соединения обусловлено тем, что фтор в природе представлен всего одним нуклидом, вследствие чего поведение молекул UF_6 в процессах разделения определяется только изотопами урана. Первым и до недавнего времени единственным, пригодным для осуществления обогащения в больших масштабах, был газодиффузионный процесс, разработанный первоначально в рамках «Манхэттенского проекта» с целью получения почти чистого ^{235}U для первой атомной бомбы (взорванной в Аламогордо, штат Нью-Мексико, 16 июля 1945 г. в 5 ч 30 мин утра). Процесс основан на том, что при диффузии через пористую мембрану UF_6 слегка обогащается более легким изотопом. Эту операцию требуется повторять тысячи раз, прокачивая газ через ячейки противоточного каскада, на каждой ступени которого легкая и тяжелая фракции движутся навстречу друг другу. Газодиффузионные заводы занимают большие площади, мембранная технология предъявляет очень высокие требования к используемым материалам и режимам работы и исключительно энергоемка, поэтому никогда не прекращался активный поиск альтернативных способов обогащения [18]. Пока един-

ственной пригодной для практического использования альтернативой является разделение в центрифугах, применяемое в Великобритании, Нидерландах, Германии, Японии и России. В цилиндрической центрифуге $^{238}UF_6$ концентрируется у стенок, а $^{235}UF_6$ — в центре. На практике радиальный градиент концентрации трансформируют в осевой градиент, вводя UF_6 таким образом, чтобы создать осевой противоток и выводить как обогащенный, так и обедненный материал из периферии центрифуги, где давление больше. Скорость вращения центрифуг, также объединяемых в каскадную систему, составляет около 1000 оборотов в секунду.

Перспективной альтернативой является лазерное разделение изотопов. Поскольку энергии ионизации ^{235}U и ^{238}U слегка различаются, можно селективно ионизировать более легкие атомы, облучая пар урана лазерным пучком с точно подобранной длиной волны. Ионы затем могут быть собраны на отрицательном электроде.

Оболочка. Реакторы «магнокс» получили свое название от сплава магния и алюминия, применявшегося в качестве материала оболочки топливных элементов, в других реакторах с газовым охлаждением для этой цели используется нержавеющая сталь. В водяных реакторах предпочтение отдается сплавам циркония.

Замедлители. Нейтроны наиболее эффективно замедляются при соударениях с ядрами примерно равной им массы. Поэтому хороший замедлитель должен содержать легкие атомы, не поглощающие нейтроны. К их числу относятся ^2H, ^4He, ^9Be и ^{12}C, но He, будучи газом, недостаточно плотен, а Be дорог и токсичен. Поэтому в качестве замедлителей обычно используют высокочистый графит или более дорогую тяжелую воду. Благодаря дешевизне и отличной способности к замедлению нейтронов применяют и обычную воду, несмотря на поглощение ею нейтронов, что, как уже отмечалось, приходится компенсировать использованием обогащенного топлива.

Охлаждающие теплоносители. Теплоносителями, очевидно, могут быть только газы или жидкости. Когда замедлителем служит графит, используют CO_2 или He. Тяжелую или легкую воду применяют, если замедлителем также является вода. Чтобы поддерживать воду в жидком состоянии, необходимо давление (PWR), в противном случае она кипит (BWR и др.), и отвод тепла тогда фактически осуществляется паром. Высокая температура в компактной центральной части реакторов-размножителей требует более сложных решений проблем охлаждения, в этом случае в качестве теплоносителей обычно применяют жидкий Na (или сплав Na/K), можно также использовать He при высоком давлении.

Контрольные стержни. Обычно их изготавливают из бористой стали или карбида бора (см. т. 1, с. 148), но можно использовать также хорошо поглощающие нейтроны Cd и Hf.

Переработка ядерного топлива [3, 10]

Многие из образующихся в реакторе продуктов деления сами сильно поглощают нейтроны (т.е. являются «ядами») и стремятся остановить цепную реакцию до того, как будет использован весь ^{235}U (и образующийся в реакторе ^{239}Pu). Если этих потерь нужно избежать, облученные топливные элементы необходимо периодически выгружать из реактора и отделять продукты деления от оставшихся неиспользованными урана и плутония. Такая переработка облученного материала, разумеется, обязательна при эксплуатации реакторов-размножителей, а ее проведение в случае тепловых реакторов зависит от экономических и политических факторов. Она постоянно осуществляется в Великобритании, Франции и России, но считается неэкономичной в США.

Облученное ядерное топливо относится к числу наиболее сложных высокотемпературных систем, используемых в современной технике, серьезные дополнительные трудности создает его высокая радиоактивность, вынуждающая проводить все операции с ним только в условиях дистанционного контроля. Состав облученного ядерного горючего зависит от типа реактора, но в общем оно состоит из урана, плутония, нептуния, америция и различных изотопов более чем 30 элементов. Распределение продуктов деления таково, что максимумы концентрации приходятся на элементы с массовыми числами в интервалах 90–100 (второй переходный ряд) и 130–145 ($_{54}Xe$, $_{55}Cs$, $_{56}Ba$, лантаниды). Более благородные металлы, в частности $_{44}Ru$, $_{45}Rh$ и $_{46}Pd$, стремятся образовать микроскопические шарики сплава, тогда как металлы класса *a* — $_{38}Sr$, $_{56}Ba$, $_{40}Zr$, $_{41}Nb$, лантаниды присутствуют в облученном топливе в составе сложных оксидных фаз.

Выгруженные из реактора топливные элементы сначала помещают в большие «охлаждающие» бассейны с водой, в которых они выдерживаются в течение приблизительно ста дней для распада высокорадиоактивных короткоживущих изотопов,

например $^{131}_{53}I$ ($t_{1/2}$ = 8,04 сут.), и снижения тепловыделения.

Затем топливные элементы растворяют в 7M HNO_3 и получают раствор, содержащий U^{VI} и Pu^{IV}, для переработки которого часто используют так называемый «purex»-процесс (английская аббревиатура purex происходит от слов плутоний–уран–восстановление (reduction)– экстракция). В этом процессе U и Pu сначала экстрагируют 20%-ным раствором ТБФ в керосине, при этом большая часть продуктов деления остается в водной фазе. Последующее разделение U и Pu основано на их различных окислительно-восстановительных свойствах (рис. 31.3), однако оно далеко от совершенства, и, чтобы достичь необходимой степени разделения, необходимо повторять операции экстракции или использовать дополнительную ионообменную очистку.

В процесс переработки вовлекаются килограммовые количества плутония, и необходимо принимать надлежащие меры, чтобы не допустить катастрофы, обусловленной развитием в критических условиях цепной реакции. Критическая масса изолированной сферы металлического Pu близка

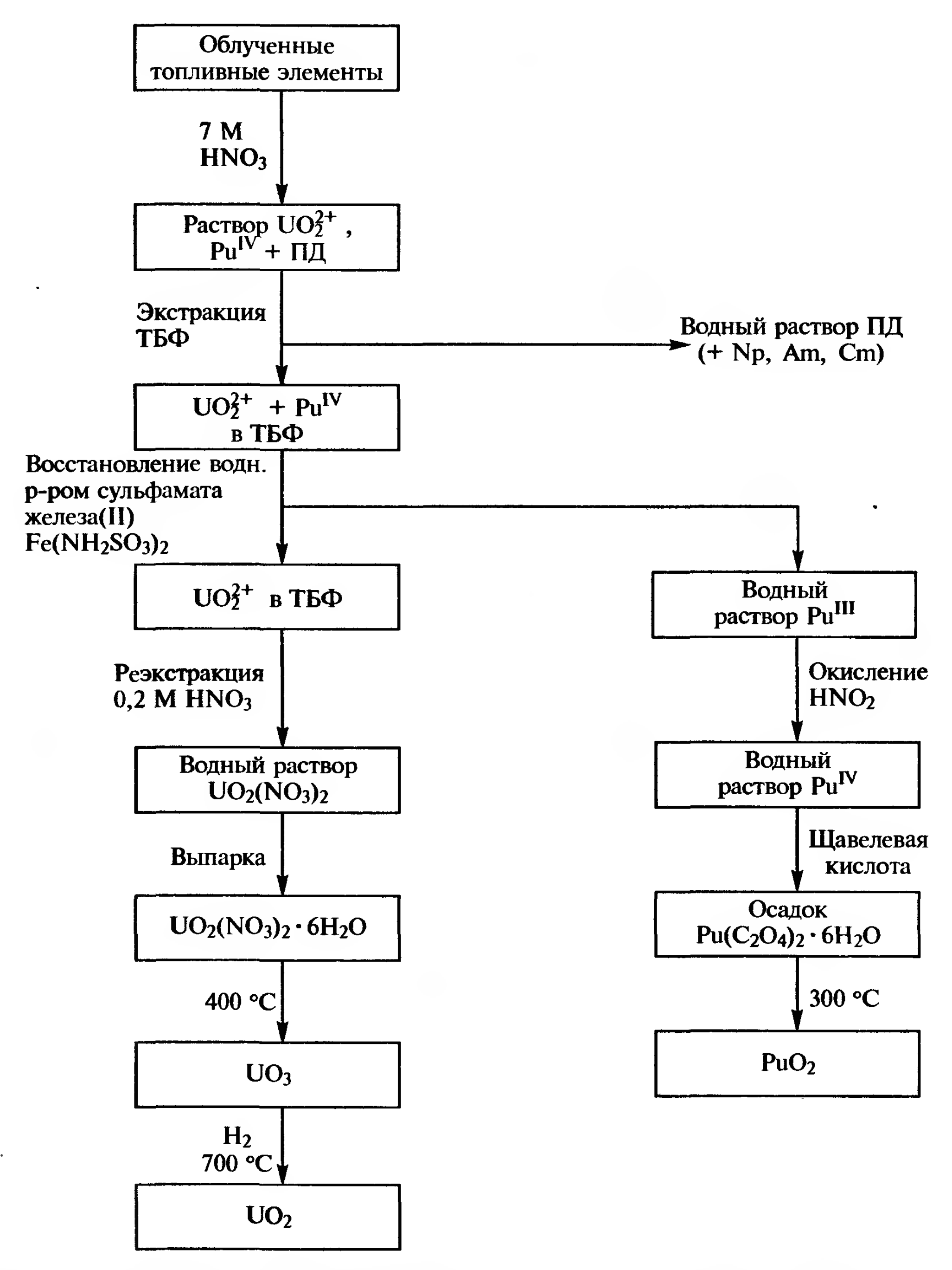


Рис. 31.3. Блок-схема процесса переработки ядерного топлива (ПД — продукты деления, ТБФ — $(Bu^nO)_3PO$)

к 10 кг, но в насыщенном водном растворе она может лишь немного превышать 500 г. (Из-за большого количества «инертного» ^{238}U с ураном подобные проблемы не возникают.)

Сбросные растворы процесса переработки концентрируются и хранятся в баках из нержавеющей стали с двойными стенками, защищенных толстым (метр или более) слоем бетона. В нескольких странах разрабатываются процессы стеклования, переводящие сухие отходы после прокаливания и нагревания с измельченной фриттой в блоки боросиликатного стекла, которые можно хранить или надолго захоронить, если для этого найдено подходящее место.

Из реакторных отходов могут быть извлечены $^{237}_{93}Np$, $^{241}_{95}Am$ и $^{243}_{95}Am$, которые теперь доступны в килограммовых количествах. В лабораториях Окриджа (штат Теннеси) длительное нейтронное облучение $^{239}_{94}Pu$ используется для получения $^{244}_{96}Cm$ (в количестве порядка 100 г), $^{242}_{96}Cm$, $^{249}_{97}Bk$, $^{252}_{98}Cf$ и $^{253}_{99}Es$ (все в миллиграммовых количествах) и $^{257}_{100}Fm$ (в микрограммовом количестве). Растворение в азотной кислоте, поглощение в виде трехзарядных ионов на катионообменной смоле и элюирование раствором α-гидроксиизобутирата аммония позволяет эффективно разделять следовые количества этих элементов друг от друга и от сопровождающих их лантанидов и других примесей. Данный метод, однако, неприменим к макроскопическим количествам этих элементов из-за радиолитического разложения ионообменной смолы, обусловленного их высокой радиоактивностью. В этом случае применяют намного более быстрые экстракционные процессы, подобные использующимся при переработке облученного топлива.

Поскольку последовательность нейтронных захватов неминуемо приводит к $^{258}_{100}Fm$, период полураспада которого в процессе деления составляет всего несколько секунд, оставшиеся три актинида — $_{101}Md$, $_{102}No$ и $_{103}Lr$ — могут быть получены только при бомбардировке тяжелых ядер легкими нуклидами от $^{4}_{2}He$ до $^{20}_{10}Ne$. Это увеличивает массовое число сразу на несколько единиц и позволяет преодолеть барьер $^{258}_{100}Fm$, но и в этом случае выходы малы и составляют лишь несколько атомов.

За исключением $^{239}_{94}Pu$, являющегося ядерным топливом и компонентом ядерных боеприпасов, все трансурановые элементы производились в прошлом главным образом в исследовательских целях. Однако несколько специальных приложений привели к их более широкому использованию. Так, α-излучатель $^{238}_{94}Pu$, получаемый при нейтронной бомбардировке $^{237}_{93}Np$ и последующем β-распаде возникающего при этом $^{238}_{93}Np$, оказался компактным источником тепла (0,56 Вт · $г^{-1}$), образующим в сочетании с термоэлектрическим элементом на основе PbTe стабильный и исключительно надежный источник электричества, лишенный каких бы то ни было движущихся частей. Несколько килограммов $^{238}PuO_2$ использовались для этой цели на американских космических аппаратах «Аполлон» и «Галилей». Поскольку α-излучение этого нуклида безвредно и не сопровождается γ-излучением, он применяется также (в количестве около 160 мг) в стимуляторах работы сердца, позволяя увеличить срок работы стимулятора до замены источника питания примерно в пять раз по сравнению с традиционными источниками. Широко используют также $^{241}_{95}Am$ как источник ионизации в детекторах задымления и бесконтактных измерителях толщины.

31.2.3. Свойства актинидных элементов и простых веществ

Доминирующая особенность актинидов — ядерная нестабильность, проявляющаяся в радиоактивности (чаще всего это α-распад) и склонности к спонтанному делению; оба эти способа распада становятся более выраженными при переходе к более тяжелым элементам, периоды полураспада при этом уменьшаются. Радиоактивность Th и U, вероятно, определяет большую часть внутреннего тепла Земли, вместе с тем она еще достаточно низка, поэтому при работе с соединениями этих элементов и их транспортировке не возникает серьезных проблем. Напротив, нестабильность более тяжелых элементов не только создает множество трудноразрешимых проблем при обращении с ними [19], но и резко ограничивает саму их доступность. Например, кристаллические структуры Cf и Es определены только для микрограммовых количеств [1], в то же время само понятие «физическое свойство» неприменимо к таким элементам, как Md, No и Lr, которых никто никогда не видел, поскольку они могут быть получены только в очень малых, не поддающихся взвешиванию количествах. Даже если имеется достаточное количество вещества, постоянное накопление в образце продуктов распада и выделение им тепла могут серьезно повлиять на измеряемые свойства (см. также с. 105). Трудности работы с этими элементами могут быть проиллюстрированы тем, что две фазы, описанные в 1974 г. как две формы метал-

лического Cf, оказались, как было установлено впоследствии, гексагональным Cf_2O_2S и гранецентрированным кубическим CfS [20].

Некоторые наиболее важные свойства актинидов приведены в табл. 31.2. Серебристые на вид металлы характеризуются большим разнообразием структур. Все они, за исключением Cf, имеют более одной кристаллической формы (у Pu их шесть), большая часть которых близка к типичным для металлов плотнейшим упаковкам. Структурное разнообразие отражается в немонотонном изменении металлических радиусов (рис. 31.4), которое выражено значительно сильнее, чем у лантанидов, и, вероятно, обусловлено непостоянством числа электронов, принимающих участие в металлических связях актинидов. В ряду от Ac до U наиболее характерная степень окисления повышается с +3 до +6, вследствие чего представляется вероятным, что резкое уменьшение металлического радиуса связано с увеличением числа электронов, вовлеченных в образование металлической связи. Нептуний и плутоний похожи на уран, а дальнейшее увеличение металлического радиуса предположительно объясняется уменьшением числа электронов, участвующих в металлической связи, что в общем соответствует переходу более тяжелых актинидов к характерной для лантанидов предпочтительной трехвалентности.

Таблица 31.2. Некоторые свойства актинидных элементов и простых веществ

Свойство		Th	Pa	U	Np	Pu
Атомный номер		90	91	92	93	94
Число природных изотопов		1	–	3	–	–
Наиболее распространенный (или обычный) изотоп:						
Массовое число		232	231	238	237	239
Период полураспада [а]		$1{,}40 \cdot 10^{10}$ лет (α)	$3{,}25 \cdot 10^4$ лет (α)	$4{,}47 \cdot 10^9$ лет (α)	$2{,}14 \cdot 10^6$ лет (α)	$2{,}41 \cdot 10^4$ лет (α)
Относительная масса нуклида		232,0380	231,0359	238,0289[б]	237,0482	239,0522
Электронная конфигурация атома сверх [Rn]		$6d^27s^2$	$5f^26d^17s^2$ или $5f^16d^27s^2$	$5f^36d^17s^2$	$5f^46d^17s^2$ или $5f^57s^2$	$5f^67s^2$
Металлический радиус (КЧ 12) [в], нм		0,179	0,163	0,156	0,155	0,159
Ионный радиус (КЧ 6), нм	VII	–	–	–	0,071	–
	VI	–	–	0,073	0,072	0,071
	V	–	0,078	0,076	0,075	0,074
	IV	0,094	0,090	0,089	0,087	0,086
	III	–	0,104	0,1025	0,101	0,100
	II	–	–	–	0,110	–
$E^\circ(MO_2^{2+}/MO_2^+)$, В		–	–	0,17	1,24	1,02
$E^\circ(MO_2^+/M^{4+})$, В		–	−0,05	0,38	0,64	1,04
$E^\circ(M^{4+}/M^{3+})$, В		−3,8	−1,4	−0,52	0,15	1,01
$E^\circ(M^{4+}/M)$, В		−1,83	−1,47	−1,38	−1,30	−1,25
$E^\circ(M^{3+}/M)$, В		–	–	−1,66	−1,79	−2,00
Т. пл., °С		1750	1572	1135	644	640
Т. кип., °С		4788	(4722)	3818	(3902)	3228
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$		16,11	16,7	12,6	(9,46)	2,80
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$		513,7	481	417	336	343,5
ΔH_f (одноат. газ), кДж · моль$^{-1}$		575	–	482	–	352
Плотность (25 °С) [д], г · см$^{-3}$		11,72	15,37	19,05	20,45	19,86
Удельное электрическое сопротивление (22 °С), мкОм · см		15,4	19,1	30,8	122	150

[а] Скорость распада путем спонтанного деления увеличивается с ростом атомного номера и становится важной дополнительной причиной ядерной нестабильности дальних актинидов (после Np).

[б] Это значение относится к естественной смеси изотопов, т.е. представляет собой атомную массу. Вариации возможны из-за того, что, во-первых, некоторые геологические образцы имеют аномальный изотопный состав, и, во-вторых, коммерчески доступные образцы могут быть обеднены ^{235}U. Для ^{238}U относительная атомная масса равна 238,0508.

Напротив, ионные радиусы актинидов для данной степени окисления монотонно уменьшаются и, хотя имеющиеся данные не столь обширны, как для лантанидов, ясно, что существует, в особенности для степени окисления +3, «актинидное сжатие», весьма напоминающее «лантанидное сжатие» (см. с. 551).

31.2.4. Химические свойства

Металлы-актиниды электроположительны и реакционноспособны, причем эти свойства усиливаются с увеличением атомного номера. Они быстро тускнеют на воздухе, образуя оксидную пленку, которая лишь в случае Th обладает достаточными защитными свойствами. Плутоний из-за саморазогрева, вызванного его радиоактивностью (100 г ^{239}Pu генерируют ~0,2 Вт тепла), лучше всего хранить в циркулирующем сухом воздухе. В мелкодисперсном состоянии все актиниды пирофорны.

Металлы-актиниды реагируют с большинством неметаллов, особенно при нагревании, но устойчивы к воздействию щелочей и менее активно, чем можно было ожидать, реагируют с кислотами. Быстрее всего с актинидами реагирует, вероятно, концентрированная HCl, но и в этом случае остаются нерастворимые осадки — черные при растворении

Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
95	96	97	98	99	100	101	102	103
—	—	—	—	—	—	—	—	—
241	244	249	252	252	257	256	259	262
433 года (α)	18,1 лет (α)	320 сут (β^-)	2,64 года (α)	472 сут (α)	100,5 сут (α)	78 мин (β^+/ЭЗ)	58 мин (α, ЭЗ)	3,6 ч (α)
241,0568	244,0627	249,0750	252,0816	252,0830	257,0951	256,0941	259,1011	262,110
$5f^77s^2$	$5f^76d^17s^2$	$5f^97s^2$ или $5f^86d^17s^2$	$5f^{10}7s^2$	$5f^{11}7s^2$	$5f^{12}7s^2$	$5f^{13}7s^2$	$5f^{14}7s^2$	$5f^{14}6d^17s^2$
0,173	0,174	0,170	0,186±0,002	0,186±0,002	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,085	0,085	0,083	0,0821	—	—	—	—	—
0,0975	0,097	0,096	0,095	—	—	—	—	—
0,126[г)]	—	—	—	—	—	—	—	—
1,60	—	—	—	—	—	—	—	—
0,82	—	—	—	—	—	—	—	—
2,62	3,1	1,67	3,2	4,5	5,2	—	—	—
−0,90	—	—	—	—	—	—	—	—
−2,07	−2,06	−2,00	−1,91	−1,98	−2,07	−1,74	−1,26	−2,1
1176	1345	1050	900	860	1527	827	827	1627
(2607)	—	—	—	—	—	—	—	—
14,4	—	—	—	—	—	—	—	—
238,5	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
13,67	13,51	14,78	—	—	—	—	—	—
71	—	—	—	—	—	—	—	—

[в)] Для Pa КЧ 10, а металлические U, Np и Pu имеют не вполне регулярное строение, поэтому координационное число нельзя определить точно.

[г)] Для Am^{II} радиус относится к КЧ 8.

[д)] Актинидам свойственен полиморфизм, приведенные данные относятся к наиболее устойчивой при комнатной температуре форме.

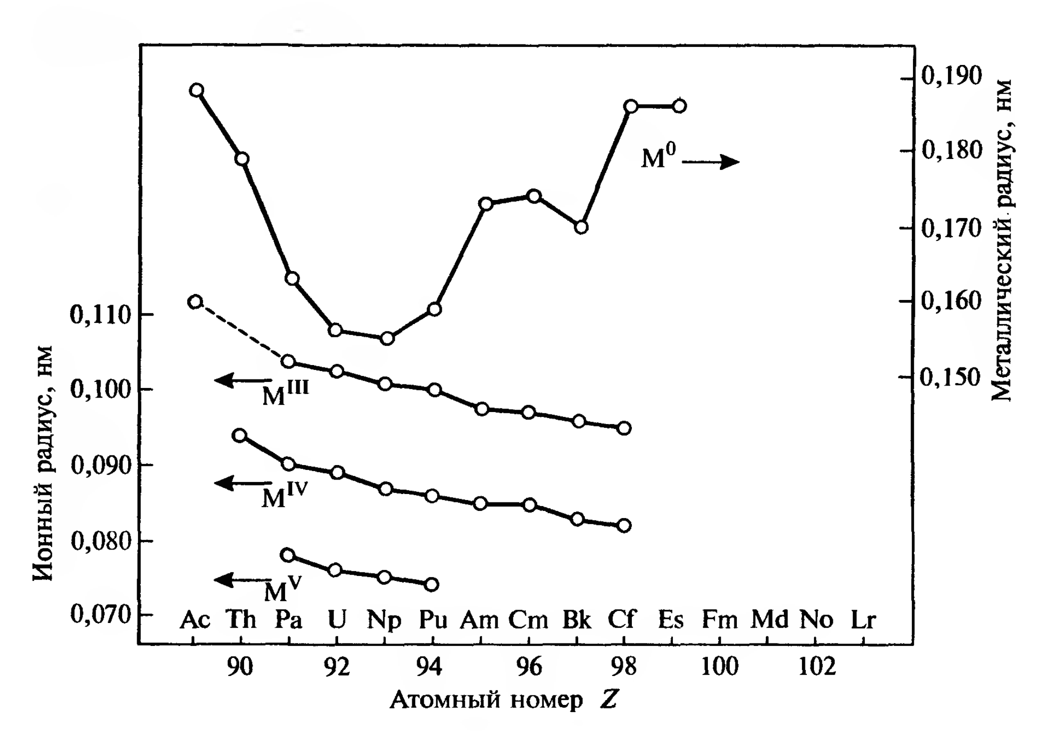


Рис. 31.4. Металлические и ионные радиусы актиния и актинидов

Th и U (их состав близок к HThO(OH) и $UH(OH)_2$) и белый при растворении Pa. Концентрированная HNO_3 пассивирует Th, U и Pu, но добавление ионов F^- позволяет избежать пассивации и обеспечивает наилучший общий метод растворения этих металлов.

Реакции с водой сложны и зависят от присутствия кислорода. В кипящей воде или в паре на поверхности металла образуется оксид и выделяется H_2, с которым металлы легко реагируют, образуя гидриды: последние в свою очередь быстро реагируют с водой, облегчая тем самым дальнейшее разрушение металлов.

Химия актинидов наиболее детально изучена для U и в меньшей степени для Th и Pu [21]. При работе с остальными элементами главными проблемами являются, конечно, доступность и безопасность, но беспокойство исследователю могут доставлять также саморазогрев и процессы радиолиза, так как энергия, выделяющаяся при радиоактивном распаде, значительно превышает энергию химических связей. Так, в водных растворах изотопа с периодом полураспада менее ~20 лет при концентрации этого изотопа более 1 мг·$мл^{-1}$ (т.е. 1 г·$л^{-1}$) всегда образуется достаточно H_2O_2, чтобы вызвать заметное окисление или восстановление элемента, если это позволяют его окислительно-восстановительные свойства. К счастью, порождающая эти проблемы ядерная нестабильность сама же помогает справиться с ними: при проведении химических реакций с подходящими нерадиоактивными элементами-носителями, содержащими лишь следовые (индикаторные) количества нужного актинида, можно благодаря исключительной чувствительности детекторов радиации обнаружить присутствие последнего и таким образом исследовать его химию. Такие «индикаторные» методики позволили получить очень много информации особенно о химии водных растворов актинидов.

В табл. 31.3 приведены известные степени окисления актинидов. Для первых трех элементов (Th, Pa и U) наиболее устойчивы соединения с металлом в максимальной степени окисления (т.е. с участием всех валентных электронов), но затем наиболее типичная степень окисления постепенно понижается, пока во второй половине ряда актинидов не становится доминирующим состояние окисления +3. Соответствующие количественные данные для элементов вплоть до Am приведены на рис. 31.5. Для Th наивысшей и единственной встречающейся в растворах степенью окисления является +4. Данные для Pa трудно получить из-за его склонности к гидролизу, приводящему к образованию коллоидных осадков в любых средах, кроме концентрированных кислот или растворов, содержащих комплексообразующие анионы, например F^- или $C_2O_4^{2-}$. Тем не менее очевидно, что наиболее стабильны частицы, содержащие Pa в степени окисления +5, так как восстановление его до +4 требует довольно сильных восстановителей,

Таблица 31.3. Степени окисления актинидов

Степени окисления, найденные только в твердых веществах, заключены в скобки; **жирным** шрифтом набраны наиболее устойчивые степени окисления в водных растворах. Цвета относятся к водным растворам [а)].

Частицы, присутствующие в H_2O	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
M^{II}	–	–	–	–	–	(2)	–	–	(2)	(2)	2	2	**2**	–
M^{III}	3	(3)	3 кр.	3 г.	3 ф.	**3** роз.	**3** бледно-з.	**3** з.	**3** з.	**3**	**3**	**3**	3	**3**
M^{IV}	**4** бц	4 бц	4 з.	4 ж.-з.	**4** кор.	4 роз.	4 бледно-ж.	4 ж.	(4)	–	–	–	–	–
MO_2^+	–	**5** бц	5 неизв.	**5** з.	5 пурпурный [б)]	5 ж.	–	–	–	–	–	–	–	–
MO_2^{2+}	–	–	**6** ж.	6 роз.	6 о.	6 кор.								
(MO_5^{3-}) [в)]	–	–	–	7 з.	7 з.	–	–	–	–	–	–	–	–	–

[а)] бц — бесцветный; г. — голубой; ж.— желтый; з.— зеленый; кор. — коричневый; кр. — красный; о. — оранжевый; с. — синий; ф. — фиолетовый.

[б)] Из-за диспропорционирования непосредственно PuO_2^+ наблюдать невозможно, о его цвете приходится поэтому судить по спектру смеси, содержащей Pu в нескольких степенях окисления.

[в)] Это, вероятно, чрезмерное упрощение, более вероятны гидроксоформы типа $[MO_4(OH)_2]^{3-}$.

например Zn/H^+, Cr^{II} или Ti^{III}, а в растворе восстановленная форма Pa^{IV} быстро вновь окисляется воздухом до Pa^V. В случае урана вид диаграммы вольт-эквивалентов (см. т. 1, с. 407–410) отражает способность UO_2^+ к легкому диспропорционированию на более устойчивые U^{IV} и UO_2^{2+}. Атмосферный кислород ($^1/_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$, $E°= 1{,}229$ В) способен окислить U^{IV} до UO_2^{2+}, но этот процесс протекает очень медленно. Для более тяжелых элементов постепенно углубляющийся минимум у степени окисления +3 указывает на повышение устойчивости соответствующих соединений.

Окислительно-восстановительное поведение Th, Pa и U близко к ожидаемому для переходных *d*-элементов, поэтому до 1940-х гг. эти элементы обычно помещали соответственно в 4, 5 и 6 группы периодической системы. Поведение, явно сходное с поведением лантанидов, вполне проявляется лишь во второй половине ряда. Тем не менее даже первые в ряду актиниды напоминают лантаниды близким сходством друг с другом и постепенным изменением свойств, если эти свойства не связаны с изменением степени окисления. Например, наблюдаемое для актинидов плавное изменение констант образования комплексов с изменением атомного номера напоминает скорее аналогичное изменение для лантанидов, чем для *d*-элементов, как и плавное изменение ионных радиусов (см. рис. 31.4). Последний фактор обусловливает близкое сходство в структурах многих соединений актинидов и лантанидов, особенно хорошо проявляющееся для степени окисления +3, в которой актинид-ион лишь на 0,004 нм больше соответствующего ему иона Ln^{3+}.

Из сказанного выше следует, что энергии ионизации первых актинидов, хотя они и известны с недостаточной точностью, должны быть ниже, чем у первых лантанидов. Это разумно, так как следует ожидать, что когда 5*f*-орбитали актинидов начинают заполняться электронами, они в меньшей степени проникают во внутренние оболочки электронов, и 5*f*-электроны, таким образом, более эффективно экранированы от заряда ядра, чем 4*f*-электроны соответствующих лантанидов. Иначе говоря, соотношение между 4*f*- и 5*f*-уровнями можно сравнить с соотношением между уровнями 3*d* и 4*d*. Поскольку внешние электроны в ряду актинидов связаны не так прочно, все они вплоть до Np (четвертый член ряда) способны участвовать в образовании химических связей, тогда как в ряду лантанидов подобное поведение свойственно только Се (первый член ряда); начало доминирования степени окисления +3 у актинидов соответственно задерживается. То обстоятельство, что 5*f*-и 6*d*-орбитали у первых представителей ряда актинидов энергетически ближе, чем 4*f*-и 5*d*-орбитали у наиболее легких лантанидов, подтверждается большей степенью заполнения 6*d*-орбиталей в нейтральных

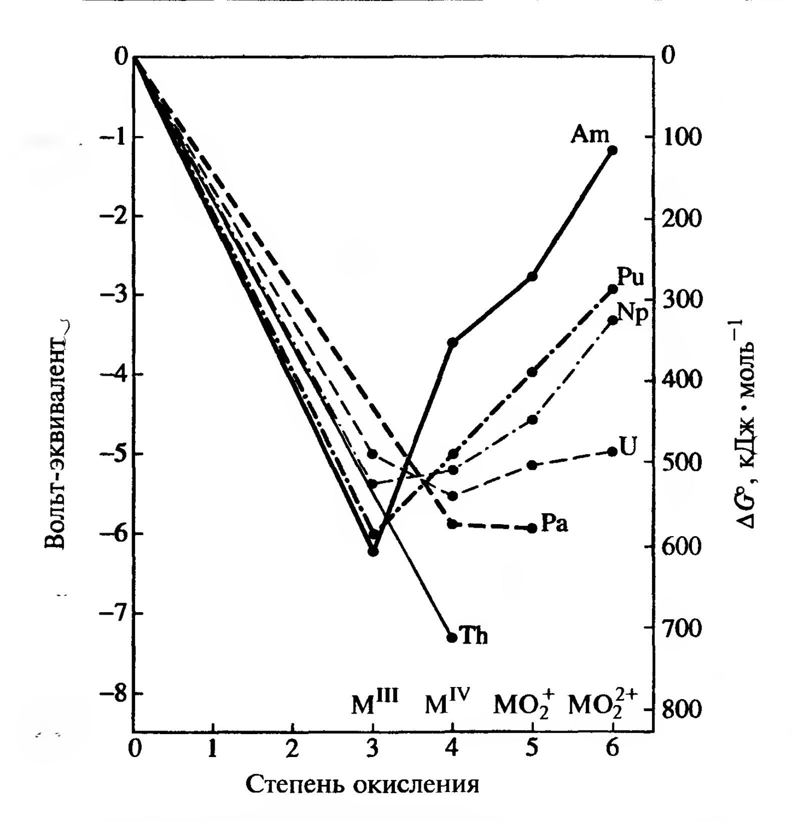


Рис. 31.5. Зависимости вольт-эквивалентов от степени окисления для ионов актинидов

атомах актинидов (сравните конфигурацию внешних электронов в табл. 31.2 и 30.2). 5*f*-Орбитали также более протяженны в пространстве, чем 4*f*-орбитали, и способны вносить значительно больший ковалентный вклад в связывание, чем последние в соединениях лантанидов. Это приводит к более разнообразной координационной химии актинидов и к более выраженным по сравнению с комплексами лантанидов эффектам кристаллического поля, особенно для степеней окисления выше +3. Важно также помнить, что при попытках объяснить или предсказать атомные свойства и химическое поведение этих тяжелых элементов нельзя полностью пренебрегать релятивистскими эффектами.

В табл. 31.4 перечислены типичные соединения актинидов: обращают на себя внимание более широкий набор степеней окисления по сравнению с соединениями лантанидов и более высокие значения координационных чисел. Реальное строение соединений обычно отклоняется от приведенных в таблице идеализированных геометрических типов. Тем не менее нет сомнения, во всяком случае в отношении наиболее изученных актинидов начала ряда, что наиболее разнообразная координационная геометрия обнаруживается в соединениях со степенью окисления +4, а не +3, как у лантанидов.

31.3. Соединения актинидов [3, 9, 11, 22–24]

Соединения со многими неметаллами могут быть получены просто при нагревании элементов. Таким путем получены гидриды типа AnH_2 (An = Th, Np, Pu, Am, Cm) и AnH_3 (Pa → Am), а также Th_4H_{15} (т.е. $ThH_{3,75}$), но все они не очень устойчивы термически и совершенно неустойчивы по отношению к воздуху и влаге. Бориды, карбиды, силициды и нитриды (см. соответствующие разделы в предыдущих главах) в большинстве случаев химически менее чувствительны, и подобные соединения Th, U и особенно Pu, будучи тугоплавкими, широко изучались как возможное ядерное топливо [15, 25]. Их стехиометрия варьируется в широких пределах. Наиболее важны полуметаллические монокарбиды AnC и мононитриды AnN, имеющие структуру каменной соли и преимущественно ионный характер, но с дополнительными электронами в делокализованной зоне проводимости.

31.3.1. Оксиды и халькогениды актинидов [15, 26]

Оксиды актинидов относятся к тугоплавким материалам, а ThO_2 имеет самую высокую среди всех оксидов температуру плавления (3390 °C). Они широко изучались в связи с их использованием в качестве ядерного топлива [25]. Однако они чрезвычайно сложны из-за широкого распространения полиморфизма и нестехиометрических фаз. Поэтому простые составы оксидов, приведенные в табл. 31.5, относятся скорее к идеализированным соединениям.

Единственный безводный триоксид — UO_3, обычная форма которого (γ-UO_3) получается нагреванием $UO_2(NO_3) \cdot 6H_2O$ на воздухе при 400 °C; известны также шесть других форм [27]. Нагревание любой из этих форм или даже любого другого оксида урана на воздухе при 800–900 °C приводит к U_3O_8. Этот оксид содержит пентагонально-бипирамидальные единицы UO_7 и может быть использован в гравиметрическом определении урана. Восстановление водородом или H_2S приводит к серии промежуточных нестехиометрических фаз (из них можно упомянуть U_2O_5) и заканчивается образованием UO_2. Пентаоксиды известны также для Pa и Np. Pa_2O_5 получают прокаливанием гидроксида Pa^V на воздухе, а нестехиометрический Np_2O_5 — окислением гидроксида Np^{IV} озоном до

Таблица 31.4. Степени окисления и координационная геометрия актинидов. "An" используется как общий символ актинидов

Степень окисления	КЧ	Координационный полиэдр	Примеры
0	16	См. рис. 19.31 и 31.10	$[An(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$ (An = Th → Pu), $[U(\eta^8\text{-}C_8H_4Ph_4)_2]$
3	6	Октаэдр	$[AnCl_6]^{3-}$ (An = Np, Am, Bk)
	8	Двухшапочная тригональная призма	$AnCl_3$ (X = Br, An = Pu → Bk; X = I, An = Pa → Pu
	9	Трехшапочная тригональная призма	$AnCl_3$ (An = U → Cm)
	15	См. с. 595	$[Th\{\eta^5\text{-}C_5H_3(SiMe_3)_2\}_3]$
4	4	Сложный	$U(NPh_2)_4$
	5	Тригональная бипирамида	$U_2(NEt_2)_8$
	6	Октаэдр	$[AnX_6]^{2-}$ (An = U, Np, Pu; X = Cl, Br)
	7	Пентагональная бипирамида	UBr_4
	8	Куб	$[An(NCS)_8]^{4-}$ (An = Th → Pu)
		Додекаэдр	$[Th(C_2O_4)_4]^{4-}$, $[An(S_2CNEt_2)_4]$ (An = Th, U, Np, Pu)
		Квадратная антипризма	$[An(acac)_4]$ (An = Th, U, Np, Pu)
	9	Трехшапочная тригональная призма	$(NH_4)_3[ThF_7]$
		Одношапочная квадратная антипризма	$[Th(C_7H_5O_2)_4(H_2O)]$ ($C_7H_5O_2$ — трополонат-ион)
	10	Двухшапочная квадратная антипризма	$K_4[Th(C_2O_4)_4]\cdot 4H_2O$
		Сложный	$[Th(NO_3)_4(OPPh_3)_2]$ [а]
	11	См. рис. 31.8, *а*	$[Th(NO_3)_4(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$
	12	Икосаэдр	$[Th(NO_3)_6]^{2-}$ [а]
	14	Двухшапочная гексагональная антипризма	$[U(BH_4)_4]$
	20	См. рис. 31.9	$[An(\eta^5\text{-}C_5H_5)_4]$ (An = Th, U)
5	6	Октаэдр	$Cs[AnF_6]$ (An = U, Np, Pu)
	7	Пентагональная бипирамида	$PaCl_5$
	8	Куб	$Na_3[AnF_8]$ (An = Pa, U, Np)
	9	Трехшапочная тригональная призма	$M_2[PaF_7]$ (M = NH_4, K, Rb, Cs)
6	6	Октаэдр	AnF_6 (An = U, Np, Pu), UCl_6, $Cs_2[UO_2X_4]$ [б] (X = Cl, Br)
	7	Пентагональная бипирамида	$[UO_2(S_2CNEt_2)_2(ONMe_3)]$ [б]
	8	Гексагональная бипирамида	$[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ [б]
7	6	Октаэдр	$Li_5[AnO_6]$ (An = Np, Pu)

[а] Эти соединения изоструктурны соответствующим соединениям Ce (см. рис. 30.5, с. 563) и могут рассматриваться как октаэдрические, если считать, что каждый ион NO_3^- занимает одно координационное место.

[б] Полиэдры этих комплексов в реальности сплющены, так как две *транс*-связи U–O группы UO_2^{2+} короче связей с другими группами, расположенными в экваториальной плоскости.

$NpO_3\cdot H_2O$ и нагреванием последнего при 300 °С в вакууме.

Диоксиды известны для всех актинидов вплоть до Cf. Они имеют гранецентрированную кубическую структуру флюорита (см. т. 1, с. 120), в которой каждый атом металла имеет КЧ 8; наиболее распространенный метод синтеза — прокаливание соответствующего оксалата или гидроксида на воздухе. К исключениям относятся CmO_2 и CfO_2, требующие O_2 вместо воздуха, и PaO_2 и UO_2, которые получают восстановлением высших оксидов.

После Pu все более устойчивыми становятся сесквиоксиды (полуторные оксиды), структуры которых аналогичны структурам Ln_2O_3 (с. 556); исключение составляет BkO_2, который устойчивее Bk_2O_3, что происходит предположительно из-за стабильности f^7-конфигурации в Bk^{IV}. Для всех актинидов наиболее типична структура M_2O_3 C-типа (с КЧ атома металла, равным 6), но часто также встречаются структурные типы A и B (с КЧ 7).

Сообщения об образовании монооксидов на поверхности металлов не получили однозначного подтверждения, хотя их существование в газовой фазе не оспаривается (см. с. 237–238 в [22]).

Все оксиды основные, но на их реакционную способность обычно сильно влияет термическая предыстория — они гораздо более инертны после прокаливания. Диоксиды Th, Np и Pu лучше всего растворяются в концентрированной HNO_3 с добавлением F^-, но все оксиды U легко растворяются в

Таблица 31.5. Оксиды актинидных элементов [а]
Наиболее устойчивый оксид каждого элемента набран **жирным** шрифтом

Формальная степень окисления металла	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
+6	–	–	UO_3 о.-ж.	–	–	–	–	–	–	–
	–	–	**U_3O_8** темно-з.	–	–	–	–	–	–	–
+5	–	**Pa_2O_5** белый	U_2O_5 черный	Np_2O_5 темно-кор.	–	–	–	–	–	–
+4	**ThO_2** белый	PaO_2 черный	UO_2 темно-кор.	**NpO_2** кор.-з.	**PuO_2** ж.-кор.	**AmO_2** черный	CmO_2 черный	**BkO_2** кор.	CfO_2 черный	–
+3	–	–	–	–	Pu_2O_3 черный	Am_2O_3 кр.-кор.	**Cm_2O_3** белый	Bk_2O_3 ж.-з.	**Cf_2O_3** бледно-з.	**Es_2O_3** [б] белый

[а] ж. — желтый; з. — зеленый; кор. — коричневый; кр. — красный; о. — оранжевый.
[б] Это единственный известный оксид эйнштейния. Предполагается, что он наиболее устойчивый оксид этого элемента, но исследование системы Es–O затрудняется не только малой доступностью элемента, но и высокой α-радиоактивностью ($t_{1/2}$ = 20,5 сут), приводящей к разрушению кристаллов. Микрограммовый образец оксида Es_2O_3 размером около 0,03 мкм был охарактеризован методом электронной дифракции.

концентрированных HNO_3 или $HClO_4$ с образованием солей UO_2^{2+}.

Гидроксиды актинидов представляют собой трудно характеризуемые гелеобразные растворимые в кислотах осадки, образующиеся при прибавлении щелочи к водным растворам актинидов. Гидроксиды Th^{IV}, Pa^{V}, Np^{V}, Pu^{IV}, Am^{III} и Cm^{III} устойчивы к окислению, однако гидроксиды этих же металлов в более низких степенях окисления быстро окисляются. Водные растворы шестивалентных U, Np и Pu дают гидратированные осадки $AnO_2(OH)_2$, в которых структурные единицы AnO_2^{2+} связаны OH-мостиками. Эти осадки часто обозначают как гидратированные триоксиды $AnO_3 \cdot xH_2O$.

Халькогениды актинидов могут быть получены, например, непосредственным соединением простых веществ, их термическая устойчивость убывает в ряду S > Se > Te. Халькогениды данного актинида отличаются от халькогенидов других актинидов примерно так же, как соответствующие оксиды. В халькогенидах широко распространена нестехиометрия, и, если актинид обнаруживает нехарактерную для него низкую степень окисления, халькогенид обычно обладает полуметаллическими свойствами.

31.3.2. Смешанные оксиды

Металлаты щелочных и щелочноземельных металлов получают нагреванием соответствующих оксидов, если необходимо — в присутствии кислорода. Например, реакция

$$^5/_2Li_2O + AnO_2 \xrightarrow[400-420\ ^\circ C]{O_2} Li_5AnO_6 \ (An = Np, Pu)$$

обеспечивает способ стабилизации Np^{VII} и Pu^{VII} в форме изолированных октаэдров $[AnO_6]^{5-}$.

При правильном подборе пропорций реагентов получают соединения An^{VI} (An = U→Am). Из них наиболее известны «уранаты» состава $M^I_2U_2O_7$, $M^I_2UO_4$, $M^I_4UO_5$ и $M^{II}_3UO_6$, в каждом из которых атомы U окружены шестью атомами O, расположенными в форме октаэдра, который искажен из-за двух коротких *транс*-связей U–O, характерных для уранильной группы UO_2^{2+}. С учетом того, что ранее U включали в 6-ю группу, интересно отметить, что, в отличие от Mo^{VI} и W^{VI}, U^{VI} явно не проявляет ни малейшей склонности к образованию изо- или гетерополианионов в водном растворе.

Оксиды $M^IAn^VO_3$, $M^I_3An^VO_4$ и $M^I_7An^VO_6$ охарактеризованы для An = Pa → Am. Соединения первого из этих типов имеют структуру перовскита (с. 301), второго — искаженную структуру каменной соли (т. 1, с. 230), третьего — структуру, основанную на плотнейшей гексагональной упаковке атомов O. Во всех случаях атом актинида координирован октаэдрически. Примечательно также, что магнитные и спектроскопические исследования показывают, что в случае урана эти соединения содержат обычно неустойчивый U^V, а не смесь U^{IV} и U^{VI}, как можно было бы предполагать.

Все соединения состава $BaAn^{IV}O_3$ (An = Th → Am) имеют структуру перовскита, их получают из диоксидов актинидов. В соответствии с обычным окислительно-восстановительным поведением актинидов такие соединения Pa и U могут быть получены только при полном исключении O_2, а соединение Am, напротив, только в присутствии O_2. Диоксиды актинидов дают также широкий ряд нестехиометрических смешанных оксидных фаз, в которых второй оксид внедрен в присущую первому кристаллическую решетку типа флюорита. Система UO_2/PuO_2, например, очень важна как топливо реакторов на быстрых нейтронах.

31.3.3. Галогениды актинидов [28]

Известные галогениды актинидов перечислены в табл. 31.6. Их состав изменяется от AnX_6 до AnX_2, а их распределение по этим типам следует закономерностям, уже знакомым по табл. 31.3 и 31.5. Так, перечень гексагалогенидов ограничен гексафторидами U, Np и Pu (это летучие твердые вещества, получаемые фторированием AnF_4) и гексахлоридом U, который получают по реакции $AlCl_3$ с UF_6. Все они сильные окислители и очень чувствительны к влаге:

$$AnX_6 + 2\,H_2O \longrightarrow AnO_2X_2 + 4HX$$

Наиболее важен из них UF_6 в связи с его применением при разделении изотопов урана газовой диффузией (с. 576).

Удивительно, но пентагалогениды неизвестны для актинидов, расположенных в ряду дальше Np (для которого существует только пентафторид), зато все четыре галогенида известны для Pa. Все пентафториды, а также $PaCl_5$ полимерны, КЧ атомов An в них достигает 7 благодаря двум X-мостикам между соседними атомами металла (рис. 31.6); UCl_5 и $PaBr_5$, напротив, состоят из содержащих два X-мостика димерных фрагментов An_2X_{10}, например $Cl_4U(\mu\text{-}Cl)_2UCl_4$. Все они очень чувствительны к воде, причем гидролиз галогенидов U^V осложняется одновременным диспропорционированием. Сообщалось также о фторидах промежуточного состава An_2F_9 (An = Pa, U) и An_4F_{17} (An = U, Pu). Наиболее известен U_2F_9; его черный цвет, вероятно, обусловлен переносом заряда между U^{IV} и U^V.

Значительно более обширен ряд тетрагалогенидов. Так, тетрафториды известны для всех актинидов вплоть до Cf. Тетрафториды от ThF_4 до PuF_4 получают нагреванием диоксидов в HF в присутствии H_2 для PaF_4 (чтобы предотвратить окисление) и в присутствии O_2 для NpF_4 и PuF_4 (чтобы предотвратить восстановление). Тетрафториды более тяжелых актинидов от AmF_4 до CfF_4 получают нагреванием соответствующего трифторида с F_2. Во всех случаях окружение металла составляют 8 ионов F^-, расположенных в вершинах слегка искаженной квадратной антипризмы. Тетрахлориды (Th → Np) получают нагреванием диоксидов в CCl_4 или в другом хлорированном углеводороде, а тетрабромиды (Th → Np) и тетраиодиды (Th → U) — прямым соединением простых веществ. Для них также характерна структура с КЧ 8 (на этот раз додекаэдрическая), но у UBr_4 и $NpBr_4$ КЧ уменьшается до 7, а у UI_4 — до 6 (октаэдр). Тетрафториды AnF_4 нерастворимы в воде и, по меньшей мере в случае Th, U и Pu, осаждаются в виде гидрата $AnF_4 \cdot 2^1/_2H_2O$ при добавлении F^- к любому водному раствору An^{IV}. Другие тетрагалогениды $AnCl_4$, $AnBr_4$ и AnI_4 весьма гигроскопичны и легко растворяются в воде и других полярных растворителях. Тетрагалогениды актинидов образуют много координационных соединений. UCl_4 — одно из наиболее изученных соединений урана и служит исходным веществом в большей части исследований, посвященных химии U^{IV}.

Тригалогениды — наиболее близкий к завершенности ряд галогенидов, представители которого получены для всех элементов от U до Es. Этот ряд, несомненно, может быть расширен. Применяемые здесь препаративные методы разнообразны и зависят от особенностей химии данного актинида. Для более тяжелых актинидов (Am → Cf) обычно используют нагревание сесквиоксида или диоксида в HX, но более легкие актиниды требуют восстановительных условий. Для NpF_3 и PuF_3 достаточно введения H_2 в реакционную среду, но UF_3 лучше получать восстановлением UF_4 металлическим U или Al. Трихлориды и трибромиды легких актинидов могут быть получены нагреванием их гидридов с HX, а трииодиды — нагреванием металла с I_2 (U, Np) или HI (Pu). Сообщалось о получении PaI_3 при нагревании PaI_5 в вакууме.

Если отвлечься от их окислительно-восстановительных свойств, тригалогениды актинидов образуют однородную группу, проявляющую сильное сходство с тригалогенидами лантанидов. Ионные тугоплавкие трифториды нерастворимы в воде, из которой они могут быть осаждены в виде моногидратов; на Cf^{III} (ионный радиус 0,095 нм) у них происходит тот же структурный переход от КЧ 9 к КЧ 8, что и на Gd^{III} (ионный радиус 0,0938 нм) в ряду лантанидов. Все другие тригалогениды — это гигроскопичные, растворимые в воде твердые вещества, многие из них кристаллизуются в виде

Таблица 31.6. Свойства галогенидов актинидов [a]

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
AnF_6			Белый 64 °C, 6 o	Оранжевый 54,7 °C 6 o	Коричневый 52 °C 6 o					
$AnCl_6$			Темно-зеленый 177 °C 6 o							
AnF_5		Белый нд, 7 pbp	Бледно-голубой 348 °C 6 o	Бледно-голубой нд 7 pbp						
$AnCl_5$		Желтый 306 °C 7pbp	Коричневый нд, 6 o							
$AnBr_5$		Темно-красный 6 o	Коричневый 6 o							
AnI_5		Черный								
An_2F_9		Черный (9)	Черный (9)							
An_4F_{17}			Черный		Красный					
AnF_4	Белый 1068 °C 8 sa	Коричневый нд, 8 sa	Зеленый 960 °C 8 sa	Зеленый нд, 8 sa	Коричневый 1037 °C 8 sa	Желтовато-коричневый нд, 8 sa	Коричневый нд, 8 sa	Желтый нд, 8 sa	Зеленый нд, 8 sa	
$AnCl_4$	Белый 770 °C 8 d	Зелено-желтый нд, 8 d	Зеленый 590 °C 8 d	Красно-коричневый 517 °C 8 d						
$AnBr_4$	Белый 679 °C 8 d	Коричневый нд, 8 d	Коричневый 519 °C 7 pbp	Темно-красный 464 °C 7 pbp						
AnI_4	Желтый 556 °C 8 sa	Черный нд, hg	Черный 506 °C 6 ol							
AnF_3			Черный разлаг. 9 ttp	Пурпурный нд, 9 ttp	Фиолетовый 1425 °C 9 ttp	Розовый 1395 °C 9 ttp	Белый 1406 °C 9 ttp	Желтый нд, 9 ttp	Зеленый нд, 8 btp	+, нд, 8 btp
$AnCl_3$			Зеленый 837 °C 9 ttp	Зеленый 800 °C 9 ttp	Зеленый 767 °C 9 ttp	Розовый 715 °C 9 ttp	Белый 695 °C 9 ttp	Зеленый 603 °C 9 ttp	Зеленый 575 °C 9 ttp	Белый нд, 9 ttp
$AnBr_3$			Красный 727 °C 9 ttp	Зеленый нд, 9 ttp	Зеленый 681 °C 8 btp	Белый нд, 8 btp	Белый 625 °C 8 bpt	Желто-зеленый нд, 8 btp	Бледно-зеленый нд, 6 o	Светло-коричневый нд, 6 o
AnI_3	Черный нд, 8	Коричневый, нд 8 btp	Черный 766 °C 8 btp	Пурпурный 760 °C 8 btp	Зеленый (777 °C) 8 btp	Желтый 950 °C 8 btp	Белый нд, 6 o	Желтый нд, 6 o	Желтый нд, 6 o	+, нд, 6 ol
$AnCl_2$						Черный 9 ttp			Янтарный	+
$AnBr_2$						Черный 8,7			Янтарный 8,7	+
AnI_2	Золотой сложная					Черный 7 co			Фиолетовый	+

[a] Цвет (+ означает, что соединение синтезировано, но о его цвете не сообщалось); т. пл.,°C (нд — нет данных); координационный полиэдр: 9 ttp — трехшапочная тригональная призма; 8 d — додекаэдр; 8 sa — квадратная антипризма; 8 btp — двухшапочная тригональная призма; 8, 7 — смешанная 8- и 7-координация (структура $SrBr_2$); 7 cc — одношапочный октаэдр; 7 pbp — пентагональная бипирамида; 6 o — октаэдр; 8 ol — октаэдрические слои.

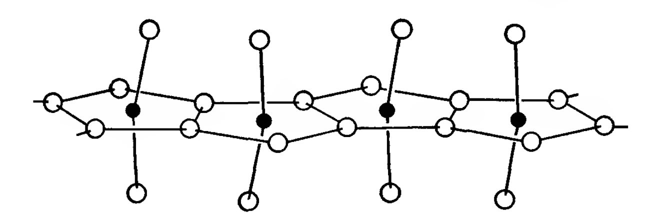


Рис. 31.6. Полимерная структура AnF_5 (An = Pa, U, Np) и $PaCl_5$; показано искаженное пентагонально-бипирамидальное окружение атомов металла

гексагидратов с характерными 8-координационными катионами $[An(H_2O)_6X_2]^+$. Уменьшение координационного числа по мере уменьшения размера катиона также соответствует поведению тригалогенидов лантанидов, но, естественно, это происходит дальше по ряду вследствие большего размера атомов актинидов.

Ввиду стабильности Th^{IV}, неудивительно, что ThI_3 довольно сильно отличается от обсуждавшихся выше тригалогенидов. Он быстро окисляется воздухом, восстанавливает воду с бурным выделением H_2, возможно, его лучше рассматривать как $[Th^{IV}, 3I^-, e^-]$. Чувствительный к воздуху ThI_2, получаемый нагреванием ThI_4 со стехиометрическим количеством металла, тоже лучше представить как $[Th^{IV}, 2I^-, 2e^-]$. Он имеет сложную слоистую структуру, а его блеск и высокая электропроводность указывают на близкое сходство с дииодидами Ce, Pr и Gd.

Галогениды действительно двухвалентного америция могут быть получены по реакции:

$$Am + HgX_2 \xrightarrow{400\text{–}500\,^\circ C} AmX_2 + Hg \quad (X = Cl, Br, I)$$

Как и дигалогениды Eu, которым они структурно подобны, эти соединения, по-видимому, обязаны своим существованием f^7-конфигурации. Известны также $CfBr_2$ и CfI_2, и кажется вероятным, что устойчивость дигалогенидов актинидов возрастала бы вплоть до No, если бы были преодолены уже обсуждавшиеся проблемы, связанные с дальними актинидами (доступность и др.).

Известны также некоторые оксогалогениды [3, 22, 23], относящиеся чаще всего к типам $An^{VI}O_2X_2$, $An^{V}O_2X$, $An^{IV}OX_2$ и $An^{III}OX$, но они изучены не так подробно, как галогениды. Их обычно получают окислением соответствующего галогенида кислородом или Sb_2O_3 либо (в случае с AnOX) гидролизом AnX_3 (иногда случайном). Как и следовало ожидать, более высокие степени окисления легче дают ближние актиниды; так, AnO_2X_2, за исключением соединений фтора, существуют только для An = U. Напротив, низшие степени окисления характерны для дальних актинидов (начиная с Am).

31.3.4. Магнитные и спектроскопические свойства [3, 11]

Поскольку актиниды представляют собой второе семейство *f*-элементов, в их магнитных и спектроскопических свойствах естественно ожидать сходство с лантанидами. Хотя обсуждение в гл. 30 свойств лантанидов (см. с. 560) представляет собой удобную отправную точку при обсуждении актинидов, нужно сразу же отметить важные различия. Спин-орбитальное взаимодействие в атомах актинидов так же сильно (2000–4000 $см^{-1}$), как в лантанидах, но из-за большего отдаления 5*f*-электронов от ядра расщепление кристаллическим полем теперь достигает сравнимой величины, вследствие чего *J* больше не является вполне подходящим квантовым числом. Более того, как уже упоминалось (см. с. 583), энергетические уровни 5*f*- и 6*d*-орбиталей достаточно близки, во всяком случае, для ближних актинидов, чтобы сделать 6*d*-орбитали доступными для заселения электронами. В результате при строгой интерпретации электронных свойств следует рассматривать каждое соединение актинидов отдельно, учитывая смешение «*J*-уровней», обусловленное взаимодействием Рассела–Саундерса, и заселение доступных возбужденных уровней. Соответственно выражение $\mu_e = g\sqrt{J(J+1)}$ менее применимо, чем в случае лантанидов: значения магнитного момента при комнатной температуре в первом приближении изменяются симбатно значениям для соединений соответствующих лантанидов (см. табл. 30.6), но обычно они значительно ниже и гораздо сильнее зависят от температуры.

Электронные спектры соединений актинидов обусловлены электронными переходами трех типов.

1) *f→f-Переходы* (см. с. 561). Они орбитально запрещены, но правило отбора частично ослабляется действием кристаллического поля, искажающим симметрию иона металла. Поскольку это поле сильнее, чем у лантанидов, полосы *f→f*-переходов в соединениях актинидов примерно в 10 раз интенсивнее и примерно вдвое шире (хотя они все еще узкие), кроме того, они более сложные. Они наблюдаются в видимой и УФ областях и обусловливают цвета водных растворов простых солей актинидов, приведенные в табл. 31.3.
2) *5f→6d-Переходы.* Эти переходы орбитально разрешены, и отвечающие им полосы поэтому значительно интенсивнее и обычно шире полос 1-го типа. Они расположены при более низких энергиях, чем 4*f*→5*d*-переходы

лантанидов, но все же обычно в ультрафиолетовой области и не влияют на цвет иона.

3) *Перенос заряда металл→лиганд.* Это также полностью разрешенные переходы, приводящие к возникновению широких интенсивных полос поглощения, обычно наблюдаемых в ультрафиолетовой области, но иногда захватывающих и видимую часть спектра. Они вызывают интенсивную окраску многих комплексов актинидов, особенно тех их них, в которых актинид в высокой степени окисления координирует легко окисляемые лиганды.

Из-за более сильных эффектов кристаллического поля неудивительно, что спектры ионов актинидов чувствительны к своему окружению и, в отличие от лантанидов, могут сильно изменяться от одного соединения к другому. К сожалению, вследствие сложности спектров и низкой симметрии многих комплексов, спектры нелегко использовать для установления координационной геометрии, исключением служит лишь метод «отпечатков пальцев», в котором сравнение производится со спектрами соединений уже известного строения. Тем не менее зависимость положения и интенсивности полос от концентрации лиганда, особенно в случае полос с переносом заряда, может быть с успехом использована для установления констант образования комплексов.

31.3.5. Комплексные соединения актинидов [3, 11, 23, 29]

В связи с тем большим значением, которое приобрели в современных технологиях процессы экстракции, ионного обмена и осаждения соединений актинидов, изучение их координационной химии было связано главным образом с водными и особенно с содержащими уран растворами. Однако очевидно, что актиниды в целом намного более склонны к образованию комплексных соединений, чем лантаниды, а вследствие свойственного им разнообразия степеней окисления их координационная химия также более разнообразна.

Степень окисления VII

Степень окисления VII известна только для Np и Pu. Электрохимическое окисление щелочных растворов An^{VI} приводит к темно-зеленым растворам, содержащим, вероятно, ионы $[AnO_4(OH)_2]^{3-}$. Растворы со столь же сильными (и усиливающимися при подкислении) окислительными свойствами образуются при растворении в воде смешанных оксидов Li_5AnO_6.

Степень окисления VI

Известны фторокомплексы урана, из которых наиболее примечателен $(NH_4)_4UF_{10}$ с вероятным КЧ урана, равным 10 [30]. В других случаях, если отвлечься от уже обсуждавшихся UO_3 и галогенидов An(VI), эта степень окисления представлена главным образом диоксо- (или «актинильными») ионами AnO_2^{2+}, которые обнаружены как в водных растворах так и в твердых кристаллических соединениях U, Np, Pu и Am. Эти диоксо-ионы сохраняют свою идентичность в широком диапазоне реакций и присутствуют, например, в оксогалогенидах AnO_2X_2. Энергия связи An–O и устойчивость группы к восстановлению уменьшается в ряду U > Np > Pu > Am. Так, желтые соли уранила наиболее распространены среди солей урана и образуются из других соединений этого элемента при воздействии атмосферы и влаги. Наиболее известен нитрат уранила, обладающий замечательной способностью растворяться в неводных растворителях, например в трибутилфосфате, что используется при экстракции урана. В то же время образование AmO_2^{2+} требует использования таких сильных окислителей, как пероксодисульфат-ион S_2O_8. Аналогичным образом, хотя оксофториды AnO_2F_2 известны для U, Np, Pu и Am, только уран образует оксохлориды и оксобромиды такого же состава, а AmO_2^{2+} восстанавливается ионами Cl^- и Br^- до соединений Am(V).

В водных растворах важную роль играет гидролиз актинильных ионов, вследствие чего такие растворы заметно подкислены. Протекающие при этом реакции сложны, но, по меньшей мере в случае UO_2^{2+}, они включают потерю протона из координированной ионом молекулы воды и последующую полимеризацию за счет мостиков –OH–, что приводит к образованию таких частиц, как $[(UO_2)(OH)]^+$, $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$ и $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$.

Актинильные ионы по своему поведению напоминают двухзарядные ионы металлов класса *a* меньшего размера (или ионы такого же размера, но с большим зарядом) и, соответственно, они легко образуют комплексы с F^- и O-донорными лигандами — OH^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, карбоксилат-ионами [31]. Группа O=An=O всегда линейна, дальнейшая координация 4, 5 или 6 лигандов возможна в эква-

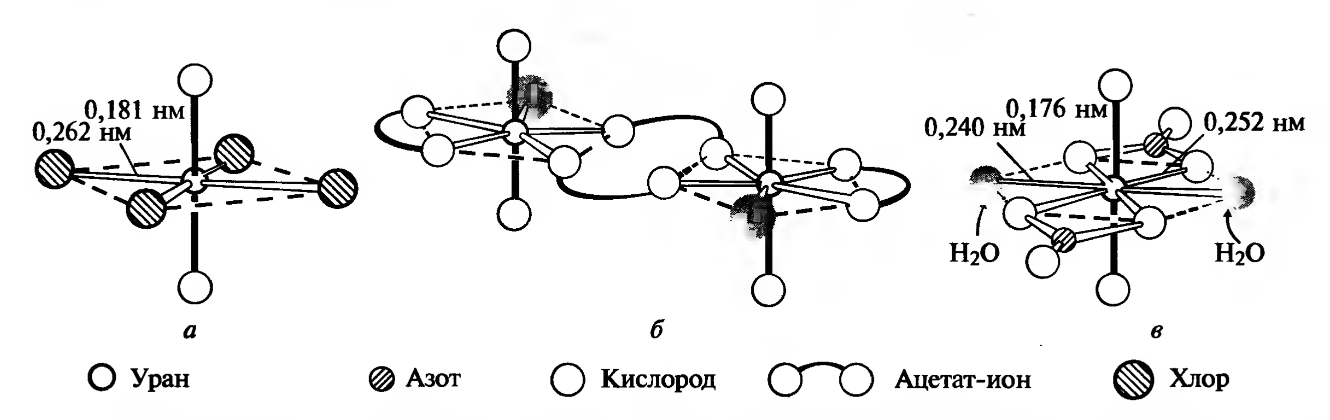


Рис. 31.7. *а* — Октаэдрический анион в $Cs_2[UO_2Cl_4]$. *б* — Пентагонально-бипирамидальная координация U в биядерном комплексе $[UO_2(O_2CMe)_2L]_2$ (L = $OPPh_3$, $OAsPh_3$). *в* — Гексагонально-бипирамидальная координация U в уранилнитрате $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

ториальной плоскости. В результате образуются комплексы с октаэдрической, пентагонально-бипирамидальной и гексагонально-бипирамидальной геометрией [32], некоторые примеры которых представлены на рис. 31.7. Лигандами, расположенными в экваториальной плоскости, могут быть нейтральные молекулы, например H_2O, OPR_3, $OAsR_3$, или упомянутые выше анионы, многие из которых бидентатны.

Аксиальные связи O–An очень прочны. Они не протонируются и почти всегда короче экваториальных связей. В ионе UO_2^{2+}, например, порядок связи U–O, вероятно, превышает 2, так как расстояние U–O составляет всего ~0,180 нм. Действительно, несмотря на различие в ионных радиусах ионов металлов (U^{VI} = 0,073 нм, Os^{VI} = 0,0545 нм), расстояние U–O близко к длине двойной связи Os=O в изоструктурной осмильной группе (0,175 нм, см. с. 414). Обычно считают, что комбинации соответствующих 6*d*- и 5*f*-орбиталей металла перекрываются с тремя *p* (или двумя *p* и одной *sp*-гибридной) орбиталями каждого кислорода с образованием одной σ и двух π-связей, приписывая иону строение $O \overset{\rightarrow}{=} U \overset{\leftarrow}{=} O$ Такая интерпретация предполагает, что изменение геометрии от угловой до линейной при сравнении MoO_2^{2+} (см. с. 355) и UO_2^{2+} обусловлено участием в образовании связи в последнем случае вакантных *f*-орбиталей. Здесь уместно также указать, что изоэлектронная с UO_2^{2+} неустойчивая молекула ThO_2 имеет уголковое строение (угол O–Th–O равен 122°), и это различие убедительно объясняется расчетом расширенным методом Хюккеля с релятивистскими поправками в предположении, что *d*-орбитали предпочитают уголковую, а *f*-орбитали — линейную геометрию; в UO_2^{2+} 6*d*-орбитали ниже по энергии, чем 5*f*, тогда как в ThO_2 порядок следования орбиталей обратный [33].

Степень окисления V

В водных растворах, по крайней мере в отсутствие активных лигандов, могут образоваться ионы AnO_2^+ (An = Pa → Am). Подобно AnO_2^{2+}, эти катионы линейны, но они менее устойчивы и, вполне возможно, что, например, PaO_2^+ правильнее рассматривать как $[PaO(OH)_2]^+$ и $[PaO(OH)]^{2+}$. В водных растворах Pa^V сильно гидролизован, при этом образуются коллоидные гидроксо-частицы, которые приводят к быстрому осаждению $Pa_2O_5 \cdot nH_2O$. Ион NpO_2^+ в водном растворе $HClO_4$ устойчив, но UO_2^+, PuO_2^+ и AmO_2^+ диспропорционируют:

$$2UO_2^+ \rightleftharpoons U^{IV} + UO_2^{2+}$$

(очень быстро, если pH ≠ 2–4),

$$2PuO_2^+ \rightleftharpoons Pu^{IV} + PuO_2^{2+}$$

и затем $PuO_2^+ + Pu^{IV} \rightleftharpoons Pu^{III} + PuO_2^{2+}$ [1)]

Подобным образом:

$$3AmO_2^+ \rightleftharpoons Am^{III} + 2AmO_2^{2+}.$$

Несмотря на низкий заряд катиона AnO_2^+, препятствующий образованию очень прочных комплексов, и склонность к диспропорционированию на An^{IV} и An^{VI}, все же получен ряд комплексов NpO_2^+ [34]. Некоторые из них имеют пентагонально-би-

[1)] На диаграмме вольт-эквивалентов (см. рис. 31.5) точки для всех степеней окисления Pu от III до VI лежат фактически на одной прямой. Это означает, что при растворении в воде Pu^{IV} или Pu^V термодинамически возможны реакции диспропорционирования, вследствие чего через несколько часов раствор будет содержать смесь частиц Pu во всех четырех степенях окисления.

пирамидальное строение $\{NpO_2(SO_4)_2L\}$. Сильно координирующиеся лиганды могут заместить атомы кислорода в AnO_2^+ и предотвратить диспропорционирование. Примечателен в этом отношении ион F^-. Так, из водных растворов HF могут быть осаждены комплексные ионы AnF_6^- (An = Pa, U, Np, Pu), PaF_7^{2-} и PaF_8^{3-}. В неводных растворителях легко протекают реакции окисления AnF_2 (An = U, Np, Pu) фтором в присутствии M^IF, что расширяет ряды фторокомплексов AnF_7^{2-} (An = U, Np, Pu) и AnF_8^{3-} (An = U, Np). Стереохимия этих анионов зависит от природы противоиона, а также от An, центральный атом может координировать 6, 7, 8 или 9 ионов F^-. Наиболее интересны из этих комплексов соединения состава Na_3AnF_8 (An = Pa, U, Np), в которых актинид окружен восьмью ионами F^-, расположенными в вершинах почти правильного куба, несмотря на обусловленное таким строением сильное межлигандное отталкивание.

В заключение следует упомянуть алкоксиды $U(OR)_5$ [35]. Они легко гидролизуются, но термически устойчивы и очень устойчивы к диспропорционированию. Обычно они представляют собой димеры $[(RO)_4U(\mu\text{-}OR)_2U(OR)_4]$. Синтезировать эти вещества лучше всего по реакциям

$$2[U(OEt)_4] \xrightarrow[(-2NaBr)]{Br_2+2NaOEt} [\{U(OEt)_5\}_2] \xrightarrow{10ROH} [\{U(OR)_5\}_2]$$

Степень окисления IV

Эта степень окисления — единственная важная для Th и одна из двух типичных в водном растворе для урана; также умеренно устойчивы соединения Pa^{IV} и Np^{IV}. В воде Pu^{IV}, подобно Pu^V, диспропорционирует, образуя смесь частиц со степенями окисления металла III, IV, V и VI, тогда как Am^{IV} не только диспропорционирует на $Am^{III} + Am^VO_2^+$ но также (подобно сильному окислителю Cm^{IV}) подвергается быстрому самовосстановлению благодаря своей α-радиоактивности. Поэтому водные растворы Am^{IV} и Cm^{IV} следует стабилизировать добавлением высокой концентрации ионов F^-. Берклий(IV), хотя и легко восстанавливается, демонстрирует явно повышенную устойчивость, по-видимому благодаря f^7- конфигурации. Из других ионов с зарядом +4 известен только Cf^{IV} (в кристаллических CfF_4 и CfO_2).

В водных растворах катионы гидратированы, вероятно, восьмью или даже девятью молекулами воды. Поскольку они имеют наиболее высокий заряд в ряду ионов актинидов, они наиболее склонны к отщеплению протонов и выступают в роли достаточно сильных кислот (в большинстве случаев немного более сильных, чем H_2SO_3). Гидролиз и следующая за ним полимеризация в наибольшей степени изучены для Th. Гидратированный димерный катион $[Th_2(OH)_2]^{6+}$, содержащий, вероятно, два OH-мостика, по-видимому, преобладает даже в весьма кислых растворах, но при pH > 3 полимеризация значительно усиливается и в конечном итоге приводит к выпадению аморфного осадка гидроксида. Нужно упомянуть, что непосредственно перед осаждением процесс полимеризации замедляется, и для установления равновесия может потребоваться несколько недель. Аналогичный эффект наблюдается у Pu(IV), когда устойчивость полимеров, даже при кислотности, которая препятствует их образованию, может вызвать серьезные проблемы при переработке ядерного топлива.

Выделение в индивидуальном состоянии солей An^{IV} с оксоанионами затрудняется процессами гидролиза и окислительно-восстановительной совместимостью с анионом. Так, возможно, за исключением $Pu(CO_3)_2$, карбонат-ионы способны образовывать лишь основные карбонаты или карбонатные комплексы типа $[An(CO_3)_5]^{6-}$ (An = Th, U, Pu). Устойчивые тетранитраты можно выделить только для Th и Pu; $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ — наиболее обычная соль Th, примечательная как первый пример комплекса с КЧ 11 (рис. 31.8, *а*). Соли тория изоморфен $Pu(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$. Стабилизация Pu^{IV} в крепких растворах азотной кислоты играет ключевую роль при выделении Pu методом экстракции. O-Донорные лиганды, такие как ДМСО, Ph_3PO и C_5H_5NO, образуют аддукты; известно, что в $[Th(OPPh_3)_2(NO_3)_4]$ реализуется КЧ 10, как и в его аналоге с Ce^{IV} (см. рис. 30.5, *б* на с. 563), а $[Th(C_5H_5NO)_6(NO_3)_2]^{2+}$ (тоже с КЧ 10) обладает строением искаженной двухшапочной антипризмы [36]. Получены также анионные комплексы $[An(NO_3)_6]^{2-}$ (An = Th, U, Np, Pu), в комплексе с Th и, вероятно, с другими металлами бидентатные NO_3^--ионы образуют, как и в соединении с Ce^{IV} (см. рис. 30.5, *а*), слегка искаженный икосаэдр. Перхлорат тория $Th(ClO_4)_4 \cdot 4H_2O$ легко выделяется из водного раствора, но попытки получить аналогичную соль U^{IV} приводят к образованию зеленого взрывчатого вещества неопределенного состава. Гидратированные сульфаты известны для Th, U, Np и Pu. Сульфат Np содержит неопределенное число молекул воды, остальные

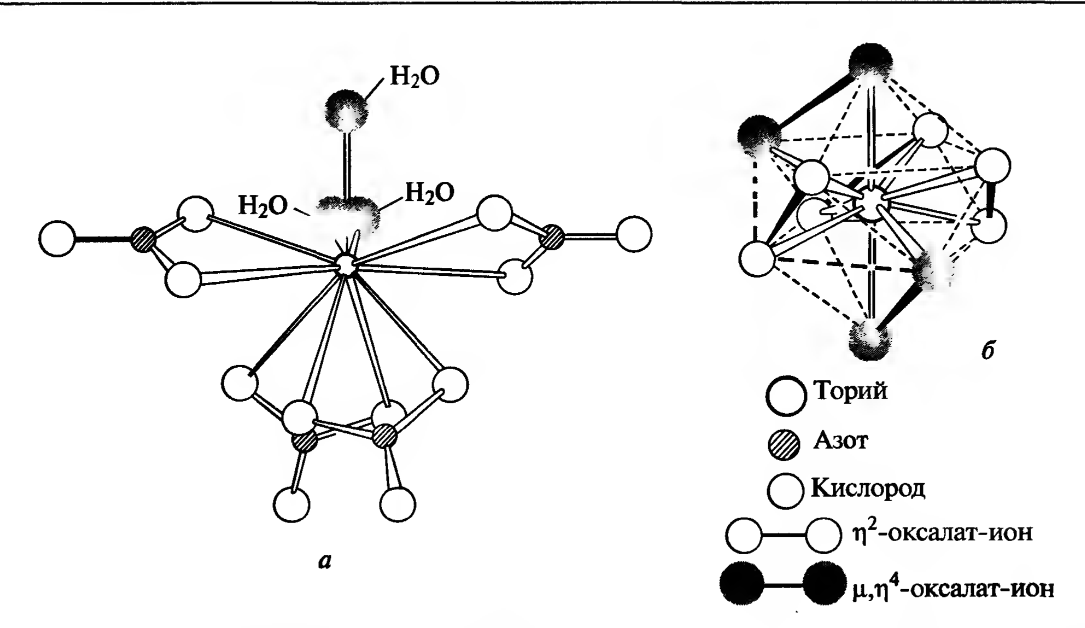


Рис. 31.8. *а* — Атом Th с КЧ 11 в $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$: средние расстояния Th–O (из NO_3) 0,257 нм, Th–O (из H_2O) 0,246 нм. *б* — Анион со структурой двухшапочной квадратной антипризмы и КЧ (Th) 10 в $K_4[Th(C_2O_4)_4] \cdot 4H_2O$. Обратите внимание на то, что оксалатными группами заняты два пирамидальных (0,267 нм) и три экваториальных (0,276 нм) ребра, а более длинные ребра квадратов 0,311 пм от них свободны. Оксалатные группы на пирамидальных ребрах тетрадентатны, так как координированы также к соседним атомам Th

сульфаты могут быть получены как с 4, так и с 8 молекулами воды. $PuSO_4 \cdot 4H_2O$ можно использовать как аналитический стандарт.

В степени окисления +4 актиниды образуют наибольшее (по сравнению с другими степенями окисления) число комплексных соединений, они демонстрируют обычные для комплексов актинидов особенности: высокие координационные числа и разнообразную геометрию. Особенно многочисленны комплексы с галогенид-ионами и О-донорными хелатными лигандами. Фторокомплексы относятся главным образом к типам $[AnF_5]^-$, $[AnF_6]^{2-}$, $[AnF_7]^{3-}$, $[AnF_8]^{4-}$ и $[An_6F_{31}]^{7-}$, для актинидов от Th до Bk получены почти все комплексы такого состава. Строение определено не для всех комплексов, но известно, что, по крайней мере в некоторых случаях, оно зависит от противоиона. Так, в соли с калием ион $[UF_6]^{2-}$ обладает искаженной кубической структурой, а в соли с рубидием — искаженной додекаэдрической.

Карбоксилаты (как простые соли, так и комплексные анионы) часто получали в поисках способа осаждения ионов An^{IV} из раствора или, как в случае простых оксалатов, с целью получения диоксидов при их термическом разложении. В комплексе $K_4[Th(C_2O_4)_4] \cdot 4H_2O$ анион имеет строение двухшапочной квадратной антипризмы КЧ (Th) 10, (рис. 31.8, *б*). β-Дикетонаты осаждаются из водных растворов, содержащих ионы An^{IV} и лиганд, при добавлении щелочи, почти все они возгоняются в вакууме. Ацетилацетонаты $[An(acac)_4]$ (An = Th, U, Np, Pu), по-видимому, диморфны, но обе модификации имеют строение искаженной квадратной антипризмы с КЧ центрального атома, равным 8.

Комплексы с S-донорными лигандами обычно менее устойчивы и более склонны к гидролизу по сравнению с О-донорными аналогами, но могут быть получены в индивидуальном состоянии, если лиганд относится к хелатирующим анионам. Наиболее изучены диэтилдитиокарбаматы $[An(S_2CNEt_2)_4]$ (An = Th, U, Np, Pu) со структурой почти правильного додекаэдра.

В заключение следует упомянуть борогидриды $An(BH_4)_4$ [37]. Борогидриды Th и U были впервые получены в ходе Манхэттенского проекта, аналогичные соединения Pa, Np и Pu были получены гораздо позже по общей реакции

$$AnF_4 + 2Al(BH_4)_3 \longrightarrow An(BH_4)_4 + 2AlF_2BH_4$$

Соединения выделялись из реакционной смеси сублимацией. Неожиданно оказалось, что эти соединения разделяются на две отличающиеся по свойствам группы. Борогидриды Np и Pu — это неустойчивые летучие мономерные жидкости, образующие при низкой температуре кристаллы типа $Zr(BH_4)_4$ (см. рис. 21.7, с. 307) с КЧ 12. Борогидриды Th, Pa и U, напротив, представляют собой термически более устойчивые и менее реакционноспособные твердые вещества. Они обладают причудливой спиральной полимерной структурой,

в которой каждый атом An окружен шестью ионами BH_4^-, из них четыре являются мостиковыми, т.е. соединены с атомами металла двумя атомами H, а два — *цис*-терминальными группами, связанными с металлом тремя атомами H. Следовательно, КЧ актинида равно 14, а геометрия комплекса может быть описана как двухшапочная гексагональная антипризма.

Степень окисления III

Степень окисления III — единственная, которую проявляют все актиниды, возможно, за исключением Pa. От U и далее устойчивость An^{III} к окислению в водных растворах постепенно возрастает с ростом атомного номера, и для Am и последующих актинидов соединения An^{III} становятся наиболее устойчивыми (исключение составляет No, у которого электронная конфигурация f^{14} обусловливает большую устойчивость No^{II}).

Недавно смешиванием водных растворов $ThCl_4$ и HN_3 был получен придающий раствору янтарную окраску ион Th^{3+}(aq), который сохранялся в растворе более часа, прежде чем полностью окислился водой [37a]. Уран(III), образующийся при электрохимическом восстановлении UO_2^{2+} или U^{IV} (либо при восстановлении цинковой амальгамой), термодинамически неустойчив к окислению не только кислородом и водными кислотами, но даже и чистой водой[1]. Тем не менее из водных растворов можно кристаллизовать двойные сульфаты или двойные хлориды, которые затем можно использовать для синтеза других комплексных соединений U^{III} в неводных растворителях. Кристаллографические данные для этих комплексов немногочисленны, но было показано, что в $(NH_4)U^{III}(SO_4)_2(H_2O)_4$ каждый ион SO_4^{2-} бидентатно координирован к одному атому U и монодентатно — ко второму. Координационную сферу каждого атома урана дополняют три молекулы воды, образующийся координационный полиэдр из девяти атомов кислорода обладает строением, промежуточным между трехшапочной тригональной призмой и одношапочной квадратной антипризмой [38]. Известен также ряд катионных амидных комплексов, строение которых, по данным ИК-спектроскопии, соответствует низкосимметричной координации восьми атомов кислорода к каждому атому урана [39].

Неустойчивость ограничивает также число комплексов Np^{III} и Pu^{III}, но для Am^{III} число полученных комплексов, несомненно, ограничено в основном малой доступностью элемента. Как уже отмечалось, эта проблема становится еще более актуальной, по мере продвижения вдоль ряда актинидов. Конечно, ясно, что у всех актинидов после Pu, как и у лантанидов, доминирует степень окисления III. Однако экспериментальные доказательства, хотя и неопровержимы, но по понятным причинам весьма немногочисленны и ограничиваются главным образом примерами поведения актинидов в процессах экстракции и ионного обмена [40].

Степень окисления II

Эта степень окисления обнаружена у шести актинидов: Am и элементов от Cf до No, хотя в водных растворах — только для Fm, Md и No. Однако для No, единственного среди всех *f*-элементов, это обычная степень окисления в водном растворе. Полагают [40], что бóльшая устойчивость степени окисления II в конце серии актинидов, по сравнению с лантанидами, указывает на большее различие в энергии 5*f*-и 6*d*-уровней по сравнению с уровнями 4*f* и 5*d* в конце обоих рядов. Эта ситуация обратна той, что наблюдается в начале обеих серий (см. с. 583).

Сообщения об обнаружении в водном растворе степени окисления +1 для Md не были подтверждены, несмотря на попытки нескольких ведущих лабораторий. Согласно данным авторов работы [41], Md^{I} не существует ни в водных, ни в этанольных растворах.

31.3.6. Металлоорганические соединения актинидов [42]

Развитие металлоорганической химии актинидов, как и аналогичной области химии лантанидов, произошло сравнительно недавно. Предпринятые в 1940-х гг. с целью разделения изотопов попытки получить летучие карбонильные и алкильные соединения урана оказались неудачными, хотя, как и в случае лантанидов, простые карбонилы

[1] В чистой воде активность иона H^+ составляет всего 10^{-7} моль · $л^{-1}$, и E для пары $2H^+/H_2$ соответственно падает до −0,414 В по сравнению с $E^0 = 0$. Но величина E^0 для пары U^{4+}/U^{3+} тоже отрицательна и больше по абсолютной величине (−0,607 В), поэтому U^{III} восстанавливает воду.

урана были впоследствии получены в аргоновой матрице, замороженной до 4 K. Последующая работа сосредоточилась главным образом на исследовании циклопентадиенилов и в меньшей степени циклооктатетраенилов, были получены также производные циклопентадиенильных комплексов с σ-связанными алкильными и арильными группами. В общем эти твердые при обычных условиях соединения термически устойчивы и способны к сублимации, но крайне чувствительны к воздействию атмосферы, а некоторые из них и к воздействию воды. Связь металл — лиганд в этих соединениях более ковалентна, чем в их лантанидных аналогах, вероятно, из-за участия 5*f*-орбиталей в образовании связи и релятивистских эффектов.

Существует три основных типа циклопентадиенильных комплексов: а) $[An^{III}(C_5H_5)_3]$, б) $[An^{IV}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_4]$, в) производные типа $[An^{IV}(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3X]$, где X — галогенид-ион, BH_4^-, алкильная или алкоксидная группа.

а) $[An^{III}(C_5H_5)_3]$ (An = Th → Cf): соединение с ураном получают непосредственно из UCl_3 и $K(C_5H_5)$, но для более тяжелых актинидов лучше применять реакцию

$$2AnCl_3 + 3Be(C_5H_5)_2 \xrightarrow{65\,°C} 2[An(C_5H_5)_3] + 3BeCl_2$$

Полные рентгеноструктурные данные скудны, но картины рентгеновской дифракции указывают на реализацию как η^1-, так и η^5-координации циклопентадиенильного аниона (ср. с $Sm(C_5H_5)_3$, с. 566). В $[Th^{III}\{\eta^5\text{-}C_5H_3(SiMe_3)_2\}_3]$ центры трех циклов образуют треугольник вокруг атома Th [43]. Спектроскопические характеристики этого синего парамагнитного соединения указывают на преобладание электронной конфигурации $6d^1$, а не $5f^1$ [44].

б) $[An^{IV}(C_5H_5)_4]$ (An = Th → Np): соединение Pa получают взаимодействием $PaCl_4$ с $Be(C_5H_5)_2$, но общий метод синтеза основан на реакции

$$AnCl_4 + 4K(C_5H_5) \xrightarrow[\text{холод. в } C_6H_6]{\text{кипячение с обр.}} [An(C_5H_5)_4] + 4KCl$$

Молекулы $[M(C_5H_5)_4]$ (M = Th, U) содержат четыре идентичных η^5-цикла, расположенных тетраэдрически вокруг атома металла (рис. 31.9). Соединения Pa и Np, вероятно, имеют такое же строение, поскольку ЯМР и ИК спектры всех четырех соединений очень похожи.

в) Галоген-содержащие производные: наиболее многочисленны комплексы типа $[An^{IV}(C_5H_5)_3X]$ (An = Th, Pa, U, Np); они могут быть получены по реакции

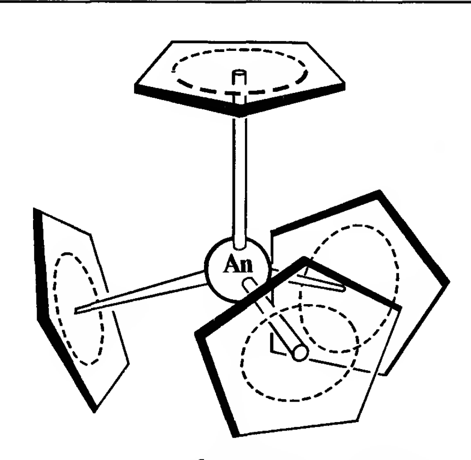


Рис. 31.9. Строение $[An(\eta^5\text{-}C_5H_5)_4]$, показано тетраэдрическое расположение четырех циклов вокруг атома металла

$$AnX_4 + 3M^I(C_5H_5) \longrightarrow [An(C_5H_5)_3X] + 3M^IX$$

Первым сообщением об актинидорганическом соединении была публикация Л. Рейнольдса и Г. Уилкинсона в 1956 г. о синтезе светло-коричневого $[U(C_5H_5)_3Cl]$. Они показали, что это соединение, в отличие от $Ln(C_5H_5)_3$, не образует ферроцен в реакции с $FeCl_2$; тем самым подтверждается предположение о большей ковалентности связи $C_5H_5^-$ с U^{IV} по сравнению с Ln^{III}.

Замещение Cl в $[U(C_5H_5)_3Cl]$ и $[Th(C_5H_5)_3Cl]$ на другие галогены, алкокси-, алкил-, арил- или BH_4^--группы обеспечивает широкие возможности синтеза соединений этого типа. Их общая структурная особенность — близкое к тетраэдрическому расположение трех η^5-C_5H_5-циклов и четвертой группы X вокруг атома металла. Представляют интерес алкильные и арильные производные $[An(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3R]$ (An = Th, U), удобные для изучения σ-связи An–C; заслуживают внимания также результаты исследования механизма их термического разложения (термолиза). Точный механизм еще не установлен, но уже очевидно, что это не β-элиминирование олефина (см. с. 266), так как атом H элиминируемой молекулы RH поставляется из циклопентадиенильного кольца. Разложение соединений Th по сравнению с U проходит более чисто, и из раствора $[Th(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3Bu^n]$ после термолиза при 170 °C можно выделить кристаллический продукт, представляющий собой димер $[Th(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^5,\eta^1\text{-}C_5H_4)]_2$, в котором два атома Th связаны парой $(\eta^5,\eta^1\text{-}C_5H_4)$-циклов. Эта удивительная мостиковая система напоминает мостиковую систему в ниобоцене (см. рис. 22.12, *а*, с. 335), но каждый атом Th имеет две дополнительные $(\eta^5\text{-}C_5H_5)$-группы, а не одну группу $(\eta^5\text{-}C_5H_5)$ и атом H, как в ниобоцене.

Пока еще не удалось получить соединения An^{III} или An^{IV} с тремя лигандами C_5Me_5 в координационной сфере атома металла, но уже получены соединения состава $[M(\eta^5\text{-}C_5Me_4H)_3Cl]$ (M = Th, U) [45] и $[U(\eta^5\text{-}C_4Me_4P)_3Cl]$ [46].

Комплексы с циклооктатетраеном (cot) $[An(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$ для актинидов от Th до Pu были получены по реакциям

$$AnCl_4 + 2K_2C_8H_8 \xrightarrow{\text{ТГФ}} [An(C_8H_8)_2] + 4KCl$$

$$(An = Th \rightarrow Np)$$

и

$$[NEt_4]_2[PuCl_6] + 2K_2C_8H_8 \xrightarrow{\text{ТГФ}} [Pu(C_8H_8)_2] +$$

$$+ 4KCl + 2[NEt_4]Cl$$

с выделением комплексов сублимацией в вакууме. Эти молекулы обладают сэндвичевой структурой с параллельными и заслоненными циклами (см. рис. 19.31, с. 281), поразительно похожей на структуру ферроцена (см. рис. 19.27, с. 277), и углубленное обсуждение природы связи металл — лиганд в этих соединениях также приводит к выводу об их большом сходстве [3]. Чтобы подчеркнуть сходство с циклопентадиенилами *d*-элементов, обсуждаемые комплексы называют аналогичным образом, например «ураноценом». Несмотря на термическую устойчивость, эти соединения крайне чувствительны к воздействию кислорода воздуха, кроме того, все они, за исключением ураноцена, разлагаются водой. Однако устойчивость ураноцена к воздействию воздуха можно увеличить с помощью достаточно объемных заместителей, и использование 1,3,5,7-тетрафенилциклооктатетраена приводит к образованию вполне устойчивого на воздухе $[U(\eta^8\text{-}C_8H_4Ph_4)_2]$, в котором параллельные лиганды фактически заслоненные, но фенильные заместители расположены в шахматном порядке и в среднем на 42° повернуты относительно плоскости кольца C_8 (рис. 31.10).

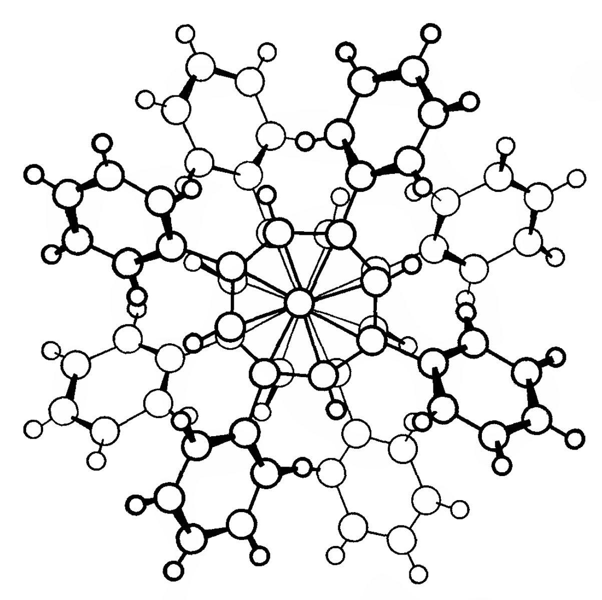


Рис. 31.10. Структура $[U(\eta^8\text{-}C_8H_4Ph_4)_2]$

31.4. Трансактиниды (*Z* = 104–112)

31.4.1. Введение

Добавление к периодической системе за последние три десятилетия девяти последующих элементов (*Z* = 104–112) связано с выдающимися теоретическими достижениями и виртуозными экспериментальными исследованиями. Некоторые из этих открытий были широко признаны, другие остро оспаривались, что вело к постоянным и мучительным спорам о приоритете. По этой причине в 1987 г. ИЮПАК и ИЮПАП[1)] создали независимую международную группу, чтобы сформулировать «критерии, необходимые для признания открытия нового элемента», и применить эти критерии к вопросам приоритета при открытии трансфермиевых элементов. Некоторые заключения этой группы были уже кратко упомянуты (см. табл. 31.1). Подробные отчеты группы [5] были приняты как ИЮПАК, так и ИЮПАП, а ее окончательные рекомендации, положенные в основу этого раздела книги, приняты большинством представителей научного сообщества (хотя и не всеми). Проблема сопряжена с множеством тонких и трудных моментов, и полные отчеты требуют тщательного чтения. Важно отметить, что употребление слова *открытие* в этом контексте не вполне правильно: вероятно, лучше говорить о *синтезе и описании свойств* новых элементов.

Отдельный вопрос о названиях и символах новых элементов, к сожалению, разрешался гораздо дольше, но окончательные рекомендации были утверждены ИЮПАК в августе 1997 г. и стали общепринятыми. Очевидно, в равной степени неудовлетворительно, поскольку приводит к недопустимой путанице, как использование нескольких названий для одного элемента, так и использование одного названия для двух различных элементов. По этой причине в настоящей работе элементы обозначаются с помощью их атомных номеров.

[1)] ИЮПАП (IUPAP) — Международный союз теоретической и прикладной физики, создан в 1922 г. — *Прим. перев.*

Таблица 31.7. Названия и символы элементов 104–112, используемые сейчас и предлагавшиеся ранее

Z	Систематическое название (1977) [a]	IUPAC (1997)	Предлагавшиеся ранее названия
104	Ун-ниль-квадий (Unq)	**Резерфордий (Rf)**	Курчатовий (Ku), Дубний (Db)
105	Ун-ниль-пентий (Unp)	**Дубний (Db)**	Нильсборий (Ns), Ганий (Ha), Жолиотий (Jl)
106	Ун-ниль-гексий (Unh)	**Сиборгий (Sg)**	Резерфордий (Rf)
107	Ун-ниль-септий (Uns)	**Борий (Bh)**	Нильсборий (Ns)
108	Ун-ниль-октий (Uno)	**Хассий (Hs)**	Ганий (Hn)
109	Ун-ниль-енний (Une)	**Мейтнерий (Mt)**	–
110	Ун-ун-нилий (Uun)	**Дармштадтий**[б]	–
111	Ун-ун-уний (Uuu)	**Рентгений**[б]	–
112	Ун-ун-бий (Uub)	—	–

[a] Дефисы в систематические названия введены, чтобы облегчить понимание построения названия и произношение; они не являются частью названия. Корни ниль, ун, би и т.д. выбраны для однозначной генерации трехбуквенного символа для любого атомного номера.

[б] В 2003–2004 гг. ИЮПАК присвоил эти названия элементам 110 и 111, впервые синтезированным в 1994 г. в Дармштадте. — *Прим. перев.*

Однако, чтобы помочь читателю разобраться с номенклатурой, использованной в цитируемой литературе, в табл. 31.7 перечислены как принятые теперь, так и различные предлагавшиеся ранее названия элементов.

Для получения трансфермиевых элементов используются ядерные реакции двух общих типов. К первому типу относятся реакции горячего термоядерного синтеза, в котором ускоренными легкими частицами с порядковыми номерами в диапазоне $Z = 5–10$ (обычно $_5B$, $_6C$, $_7N$, $_8O$ или $_{10}Ne$) бомбардируют мишени с $Z = 92–98$ (обычно $_{92}U$, $_{94}Pu$, $_{95}Am$, $_{96}Cm$ или $_{98}Cf$). Этот метод может быть эффективно использован для получения элементов с порядковыми номерами примерно до 106, но составные ядра с большими Z образуются с такой высокой энергией возбуждения, что многие частицы, включая и заряженные, испаряются из них, прежде чем получается желаемый продукт. Для разрешения этой проблемы группа ученых в Дубне предложила оригинальный альтернативный путь — холодный термоядерный синтез, основанный на том, что ядра, подобные $_{82}Pb$ или $_{83}Bi$, обладают высокими энергиями связи, обусловленными замкнутыми ядерными оболочками. Если такие ядра бомбардировать умеренно тяжелыми ионами, желательно также обладающими почти заполненными ядерными оболочками (например, $_{24}Cr$, $_{26}Fe$ или $_{28}Ni$) с энергиями, едва превышающими кулоновский барьер, то образующиеся ядра обладают гораздо меньшей энергией возбуждения. В результате во много раз уменьшается вероятность нежелательного деления, и при достаточно хорошо подобранных условиях эмиссия нейтронов будет преобладать над эмиссией всех других легких частиц. Этот метод оказался особенно успешным при получении элементов с $Z > 106$.

31.4.2. Элемент 104

Первая (неубедительная) работа о синтезе элемента 104 была опубликована группой ученых из Дубны в 1964 г. Однако решающее доказательство получения элемента 104 при бомбардировке $_{94}Pu$ ядрами $_{10}Ne$ было представлено этой группой в 1969–1970 гг. после разработки весьма сложного метода быстрого *in situ* хлорирования образующихся атомов с последующим газохроматографическим разделением их по принципу «атом за атомом». Это было героическое предприятие, сочетающее циклотронную ядерную физику и химическое разделение. Как мы видели, серия актинидов заканчивается элементом $_{103}Lr$. Следующий элемент должен располагаться в 4-й группе переходных элементов, т.е. быть более тяжелым аналогом Ti, Zr и Hf[1]. Поэтому следовало ожидать, что этот элемент по сравнению с актинидами образует значительно более летучий хлорид. После серьезной предварительной работы по разработке и испытаниям метода продукты ядерной реакции, испускаемые мишенью, в пределах долей секунды с момента образования нового атома хлорировали потоком газообразного $NbCl_5$ или $ZrCl_4$ и затем

[1] Счастливым следствием принятой систематики элементов оказалось попадание элемента 104 в группу 4, элемента 105 в группу 5 и т.д. Это мнемоническое правило выполняется до элемента 112 в конце переходного ряда и, возможно, далее; его можно сравнить с аналогичным соотношением между номерами групп для постпереходных элементов главных групп (13–18) и групп, предшествующих переходным элементам (3–8).

газохроматографически разделяли в 4-метровой кварцевой колонке при 250 или 300 °С. Детектирование ядер нового элемента осуществлялось по их спонтанному делению. После замены части колонки на капилляр из KCl регистрация актов деления в зоне детектора прекратилась из-за образования нелетучего комплекса, предположительно $K_2[104]Cl_6$. Поскольку ядра с $Z > 104$ при бомбардировке $_{94}Pu$ ионами $_{10}Ne$ образоваться не могут и ни один из способных к спонтанному делению элементов с $Z < 104$ не образует летучего хлорида, наблюдаемая активность в зоне детектирования могла быть обусловлена только делением ядер элемента 104. В течение последних стадий этой работы, по существу одновременно с ней, группа ученых в Беркли доказала протекание новых ядерных реакций $^{249}Cf(^{12}C,4n)^{257}104$, $^{249}Cf(^{13}C,3n)^{259}104$ и $^{248}Cm(^{16}O,6n)^{258}104$, проведя изящное исследование, основанное на наблюдении взаимосвязанных материнско-дочерними отношениями актов α-распада, ведущего к образованию уже известных изотопов $^{253}102$ и $^{255}102$. Было решено, что честь открытия элемента 104 должна быть поделена между группами из Дубны и Беркли. Подробные ссылки на оригинальные статьи и оценка многих важных с точки зрения науки моментов приведены в работе [5]. В настоящее время ИЮПАК принял для элемента 104 название резерфордий, впервые предложенное группой из Беркли в 1969 г.

Достоверно известны девять изотопов элемента 104 с массовыми числами 255–264, возможен также десятый изотоп ^{254}Rf. Они обладают периодами полураспада в диапазоне 7 мс — 65 с и могут получаться медленно — только по одному атому за раз. Это, безусловно, ограничивает изучение химии элемента, хотя для преодоления некоторых из возникающих здесь проблем разработаны остроумные методы [47]. Было показано, что элемент 104 действительно является гомологом 4-й группы и по своим химическим свойствам в водном растворе и экстрагируемости больше напоминает Zr и Hf, чем Th. Преобладающая степень окисления этого элемента равна +4, подтверждено образование им таких комплексов, как $RfCl_6^{2-}$. Коэффициенты распределения, полученные при его экстракции теноилтрифторацетоном (ТТА), приводят к ионному радиусу 0,102 нм при КЧ 8, что находится между соответствующими значениями для Th и Pu. Газофазные исследования, выполненные методом изотермической хроматографии, показали большую летучесть бромидов Rf по сравнению с Hf, а также большую летучесть хлоридов Rf и Hf по сравнению с их бромидами [48,49].

31.4.3. Элемент 105

Первые сообщения о попытках синтезировать элемент 105 в Дубне появились в 1968 г., но потребовалось еще два года, прежде чем циклотронная физика в сочетании с температурно-градиентным вариантом газофазной хроматографии и выявлением материнско-дочерних связей при α-распаде привели к убедительному доказательству его образования. Изучались реакции $^{243}Am(^{22}Ne,4n)^{261}105$ и $^{243}Am(^{22}Ne,5n)^{260}105$. На последних этапах этой работы группа ученых из Беркли опубликовала работу о синтезе этого элемента по реакции $^{249}Cf(^{15}N,4n)^{260}105$, который также был подтвержден, помимо многих других доказательств, наличием материнско-дочерних связей с элементом $^{256}103$ при α-распаде. Независимая работа в этих двух лабораториях выполнялась в сущности одновременно, и честь открытия элемента 105 была поделена между двумя группами [5]. Принятое международным сообществом название элемента 105 — дубний.

Пионерские газо-термохроматографические исследования И. Звара и его группы, проведенные в середине 1970-х гг., подтвердили, что элемент 105 является гомологом Nb и Ta. О дальнейших работах по химии этого элемента ничего не сообщалось до 1988 г., когда была опубликована первая работа о его поведении в водных растворах [50]. С использованием изотопа с периодом полураспада 35 с, образующегося по реакции $^{249}Bk(^{18}O,5n)^{267}105$, было вручную проведено около 800 химических экспериментов, продолжительностью ~50 с каждый. Было обнаружено, что после обработки парами концентрированной азотной кислоты, атомы элемента 105, дубния, сорбируются на поверхности стекла так же, как элементы 5-й группы Nb и Ta, но не так, как входящие в предыдущую группу Zr и Hf. Изучение экстракции также подтверждает принадлежность дубния к 5-й группе, хотя он по химическим свойствам ближе к Nb, чем к Ta, что, вероятно, обусловлено влиянием релятивистских эффектов. В более поздней работе компьютерный контроль операций позволил сократить время каждого эксперимента до менее чем 40 с [49]; комплексообразование с галогенид-ионами и поведение при экстракции показывают, что элемент 105 более всего напоминает Pa, псевдоэлемент 5-й группы.

31.4.4. Элемент 106

Достоверный синтез элемента 106 впервые был осуществлен в 1974 г. группой ученых Ливерморской лаборатории в Беркли по реакции $^{249}Cf(^{18}O,4n)^{263}106$.

Одновременно в Дубне применили свой новый метод холодного термоядерного синтеза (см. с. 597) к реакциям синтеза элемента 106 типа $_{82}Pb + _{24}Cr$. Хотя эта методика оказалась решающей для синтеза всех последующих элементов (107–112), убедительно продемонстрировать образование элемента 106 по этой методике в то время не удалось. Недавно элемент 106 был вновь синтезирован другой группой исследователей в Беркли по той же реакции, что и в 1974 г. [51]. Распадаясь, изотоп $^{263}106$ с периодом полураспада 0,8±0,2 с образует $^{259}104$, который в свою очередь также в результате α-распада превращается в ^{255}No; оба дочерних изотопа надежно идентифицированы. Рекомендуемое название элемента 106 — сиборгий, Sg.

В настоящее время известны шесть изотопов элемента 106 (см. табл. 31.8). Последний по времени получения с периодом полураспада в интервале 10–30 с дает надежду на возможность изучения в будущем химии этого ускользающего элемента[1]. Этот самый тяжелый изотоп был синтезирован по реакции $^{248}Cm(^{22}Ne,4n)^{266}106$, и неопределенность в его периоде полураспада обусловлена тем, что пока удалось наблюдать образование всего нескольких ядер этого изотопа. Одно из интересных направлений работы в этой области связано с разработкой философских и математических проблем статистики малого числа случайных событий или даже одного единственного события [52].

31.4.5. Элементы 107, 108 и 109

Впервые все эти три элемента были синтезированы методом холодного термоядерного синтеза в GSI (Центр исследования тяжелых ионов) в Дармштадте, с использованием весьма сложных методик. Для получения элемента 107 (1981 г.) пучок ускоренных ионизированных атомов ^{54}Cr направлялся на тонкую фольгу ^{209}Bi. Вылетающие из фольги в результате отдачи продукты реакции отделялись от частиц исходного пучка и нежелательных продуктов других реакций фильтром скоростей, образованным надлежащей комбинацией магнитных и электрических полей. Аббревиатурой установки, действующей по такому принципу, является SHIP от «separated heavy-ion reaction products». Затем атомы-продукты имплантировались в позиционно-чувствительные твердотельные детекторы, которые регистрировали энергию происходящих актов α-распада или акты спонтанного деления с корреляцией позиции и времени этих событий как по отношению друг к другу, так и по отношению ко времени имплантации исходного атома в детектор. Для установления массы частиц использовалось также определение времени пролета. В экспериментах по открытию $^{262}107$ было детектировано и охарактеризовано указанным способом пять атомов. Впоследствии было показано, что период полураспада $^{262}107$ составляет 102±26 мс, и установлено наличие второго изотопа $^{261}107$ с $t_{1/2}$ 11,8 мс, который характеризуется несимметричной неопределенностью (+5,3; −2,8) мс на уровне вероятности 68%. Рекомендуемое название элемента 107 — борий, Bh.

Элемент 108 достоверно обнаружен в Дармштадте в 1984 г. С помощью установки SHIP было зафиксировано образование трех атомов этого элемента по реакции $^{208}Pb(^{58}Fe,n)^{265}108$. Период полураспада (α) составил 1,8 мс с неопределенностью (+2,2; −0,7) мс, причем были зафиксированы и охарактеризованы дочерние и внучатые ядра $^{261}106$ и $^{257}104$. Другие изотопы элемента 108 были, по всей вероятности, примерно в это же время получены в Дубне по реакциям $^{209}Bi(^{55}Mn,n)^{263}108$, $^{207}Pb(^{58}Fe,n)^{264}108$ и $^{208}Pb(^{58}Fe,2n)^{264}108$ [5]. Рекомендуемое название элемента 108 — хассий, Hs, в честь земли Гессен в Германии (латинское название Hesse), где расположены лаборатории GSI.

Элемент 109 также был открыт Дармштадской группой в 1982 г. в результате удивительно виртуозного эксперимента, в ходе которого был достоверно обнаружен и однозначно идентифицирован всего *один атом* $^{266}109$, полученный по реакции $^{209}Bi(^{58}Fe,n)$. Следующие два ядра были синтезированы в GSI шестью годами позже, в 1988 г. Изотоп является α-излучателем с «периодом полураспада» 3,4 мс (+1,6; −1,3) мс [5]. Рекомендуемое название элемента 109 — мейтнерий, Mt. Мы наблюдаем здесь редкое сочетание выдающейся проницательности интеллекта и поразительных технических достижений, необходимое для осуществления подобных экспериментов, позволяющих точно идентифицировать один единственный атом среди $\sim 10^{18}$ сопровождающих его частиц.

[1] Химия 4 атомов сиборгия в растворе и 3 атомов в газовой фазе указывает на его сходство с Mo и W как более легкими гомологами в 6-й группе; см. [M. Schädel et al., *Nature* **388**, 55–57 (1997)].

31.4.6. Элементы 110, 111 и 112

Впервые эти три элемента были получены в лаборатории GSI в Дармштадте в течение 15-месячного периода активных исследований, проводившихся с конца 1994 до начала 1996 г., т.е. уже после завершения международной рабочей группой ИЮПАК/ИЮПАП работы над итоговым документом [5]. Однако публикации по открытию элементов 110–112 удовлетворяют жестким критериям, разработанным этой группой, и поэтому приняты научным сообществом. До сих пор никаких имен для элементов 110–112 официально не предложено и не рекомендовано[1)].

Первоначально один атом $^{269}110$, образовавшийся по реакции $^{208}Pb(^{62}Ni,n)^{269}110$, был зафиксирован установкой SHIP в Дармштадте 9 ноября 1994 г. с одновременной регистрацией последующей цепочки четырех α-распадов [53, 54]:

$$^{269}110 \xrightarrow{393\ мкс} {}^{265}108 \xrightarrow{583\ мкс} {}^{261}106 \xrightarrow{72\ мс} {}^{257}104 \xrightarrow{779\ мс} {}^{253}No.$$

В течение следующих восьми дней эксперимента наблюдалось образование еще трех атомов $^{269}110$, что позволило оценить период полураспада: 170 мкс (+160, –60 мкс). (Обратите внимание, что приведенные выше времена распада в эксперименте с одним атомом неидентичны со статистическими временами полураспада для тех же ядер.) Последующая работа позволила идентифицировать также изотоп $^{271}110$ с $t_{1/2} = 623$ мкс.

Элемент 111 был получен и охарактеризован той же группой в течение 8–17 декабря 1994 г. при использовании аналогичной реакции холодного синтеза $^{209}Bi(^{64}Ni,n)^{272}111$ с регистрацией цепочки пяти последовательных актов α-распада [54, 55]:

$$^{272}111 \xrightarrow{2{,}04\ мс} {}^{268}109 \xrightarrow{72\ мс} {}^{264}107 \xrightarrow{1{,}45\ с} {}^{260}105 \xrightarrow{0{,}57\ с} {}^{256}Lr \xrightarrow{66\ с} {}^{252}Md$$

Обратите внимание на образование в этой последовательности новых изотопов элементов 107 и 109.

Элемент 112 появился почти в полночь 9 февраля 1996 г., когда группа GSI после двух недель бомбардировки свинцовой мишени ионизированными и разогнанными до огромной скорости атомами цинка достоверно зарегистрировала образование одного атома нового элемента в результате реакции $^{208}Pb(^{70}Zn,n)^{277}112$ [56]. Новый элемент через 280 мкс испустил α-частицу, за которой последовало еще несколько α-частиц, образовав схему следующих один за одним распадов вплоть до Fm:

$$^{277}112 \xrightarrow{280\ мкс} {}^{273}110 \xrightarrow{110\ мкс} {}^{269}108 \xrightarrow{19{,}7\ с} {}^{265}106 \longrightarrow {}^{263}104 \longrightarrow {}^{259}No \longrightarrow {}^{255}Fm$$

По ряду причин данная работа особенно важна. Нуклид $^{277}112$ не только имеет самый высокий порядковый номер и самую высокую массу среди всех известных нуклидов, но и, как ожидается, он должен завершить 6*d*-ряд переходных элементов. Окажутся ли следующие элементы 113, 114 и т.д. членами групп бора, углерода и т.д. или же релятивистские эффекты приведут к стабилизации других электронных конфигураций? Возможно, еще более важно то, что вновь синтезируемые атомы приближаются к «острову стабильности», который был предсказан на основании ожидаемого заполнения ядерных оболочек при 114 протонах и 184 или 178 нейтронах. Новые ядра действительно проявляют четкие признаки увеличения стабильности (уменьшения нестабильности). Более того, в цепи распадов образуются новые изотопы элементов 110 и 108, являющиеся не только самыми тяжелыми, но и наиболее устойчивыми из известных изотопов этих элементов. Дальнейшее увеличение устойчивости может сделать осуществимыми химические эксперименты. Ясно, что впереди открываются волнующие перспективы.

В настоящее время охарактеризовано около 36 изотопов трансактинидных элементов, данные о них представлены в табл. 31.8.

Таблица 31.8. Изотопы транактинидных элементов (1997 г.)

Z (Дата открытия)	Число известных изотопов	Интервал массовых чисел	Интервал $t_{1/2}$
104 (1969)	9(?10)	253–262	7 мс — 65 с
105 (1970)	7	255–263	1,3 с — 34 с
106 (1974)	6	259–266	3,6 мс — 30 с
107 (1981)	3	261–264	12 мс — 0,44 с
108 (1984)	3	264, 265, 269	80 мкс — 19,7 с
109 (1982)	2	266, 268	3,4 мс — 70 мс
110 (1994)	3	269, 271, 273	0,1 мс — 0,2 мс
111 (1994)	1	272	1,5 мс
112 (1996)	1	277	0,28 мс

Литература

1 G.T. Seaborg (ed.), *Transuranium Elements; Products of Modern Alchemy,* Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, 1978. (В книге репродуцированы оригиналы 122 статей, определивших историю искусственных элементов.)

1) См. примечание переводчика к табл. 31.7. — *Прим. перев.*

2 G.T. Seaborg, W.D. Loveland, *The Elements Beyond Uranium,* Wiley, New York, 1990, 359 pp.
3 *Химия актиноидов* / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. В 3-х т. Пер с англ. — М.: Мир, т. 1, 1991; т. 2, 1997; т. 3, 1999.
4 L.R. Morss, J. Fuger (eds.), *Transuranium Elements; A Half Century,* Am. Chem. Soc., Washington, 1992, 700 pp.
5 R.C. Barber, N.N. Greenwood, A.Z. Hrynkiewicz, Y.P. Jeannin, M. Lefort, M. Sakai, I. Ulehla, A.H. Wapstra, D.H. Wilkinson, Discovery of the Transfermium Elements, *Prog. Particle Nucl. Phys.,* **29**, 453–530 (1992). С комментариями опубликовано также в *Pure Appl. Chem.,* **63**, 879–886 (1991); **65**, 1757–1814, 1815–1824 (1993).
6 B. Fricke, *Struct. Bonding, (Berlin),* **21,** 89–144 (1975).
7 F. Bosh, A. ElGoresy, W. Kratschmer, B. Martin, B. Povh, R. Nobiling, K. Traxel, D. Schwalm, *Z. Physik,* **A280**, 39–44 (1977); см. также C.J. Sparks, S. Raman, H.L. Takel, R.V. Gentry, M.O. Krause, *Phys. Rev. Letters,* **38**, 205–208 (1977) (отказ от более ранней заявки авторов об обнаружении природных сверхтяжелых элементов).
8 E.L. Fireman, B.H. Ketelle, R.W. Stoughton, *J. Inorg. Nucl. Chem.,* **41**, 613–615 (1979).
9 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 4th edn., Interscience, New York; An: Vol. 1, 1991, pp. 412–454; Th: Vol. 24, 1997, pp. 68–88; U: Vol. 24, 1997, pp. 638–694; Pu: Vol. 19, 1996, pp. 407–43.
10 A. Harper, Chap. 17, pp. 435–456 in D. Thompson (ed.), *Insights into Speciality Inorganic Chemicals,* RSC, Cambridge, 1995.
11 S. Cotton, *Lanthanides and Actinides,* Macmillan, Basingstoke, 1991, 192 pp.
12 L. Manes (ed.), *Structure and Bonding,* Vol. 59/60, *Actinides — Chemistry and Physical Properties,* Springer, Berlin, 1985, 305 pp.
13 S. Glasstone, A. Sesonske, *Nuclear Reactor Engineering,* 4th edn. Chapman and Hall, New York, 1994, 852 pp.
14 R.L. Murray, *Nuclear Energy,* 4th edn. Pergamon, Oxford, 1993, 437 pp.
15 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* Vol. 17, 4th edn., 1996, pp. 369–465, Interscience, New York.
16 P.K. Kuroda, *Nature,* **187,** 36–38 (1960).
17 *Le Phenomene d'Oklo,* Proceedings of a Symposium on the Oklo Phenomenon, International Atomic Energy Agency, Vienna, Proceedings Series, 1975. *Natural Fission Reactions,* IAEA, Vienna, Panel Proceedings Series STI/PUB/475, 1978, 754 pp.; R. West, Natural nuclear reactors, *J. Chem. Ed.,* **53**, 336–340 (1976).
18 Whitehead, *Chem. Brit.,* **26**, 1161–1164 (1990).
19 R.A. Bulman, *Coord. Chem. Revs.,* **31**, 221–250 (1980).
20 W.H. Zachariasen, *J. Inorg. Nucl. Chem.,* **37**, 1441–1142 (1975).
21 G.R. Choppin, B.E. Stout, *Chem. Brit.,* **27**, 1126–1129 (1991).
22 G. Meyer, L.R. Morss (eds.), *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds,* Kluwer, Dordrecht, 1991, 367 pp.
23 K.W. Bagnall, Chap. 40, pp. 1129–1228, in *Comprehensive Coordination Chemistry,* Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1987.
24 Santos, A.P. de Matos, A.G. Maddock, *Adv. Inorg. Chem.,* **34**, 65–144 (1989).
25 K. Naito, N. Kagegashira, *Adv. Nucl. Sci. Tech.,* **9**, 99–180 (1976).
26 *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II,* **83**, 1065–1285 (1987) (подборка статей об UO_2).
27 M.T. Weller, P.G. Dickens, D.J. Penny, *Polyhedron,* **7**, 243–244 (1988).
28 J.C. Taylor, *Coord. Chem. Rev.,* **20,** 197–273 (1976).
29 N.B. Mikheev, A.N. Kamenskaya, *Coord. Chem. Revs.* **109,** 1–59 (1991).
30 S. Milicev, B. Druzina, *Polyhedron,* **9,** 47–51 (1990).
31 J. Leciejewicz, N.W. Alcock, T.J. Kemp, *Structure and Bonding,* **82**, 43–84 (1995).
32 См. т. 3, с. 330–333 в [3].
33 P. Pyykkö, L.S. Laakkonen, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.,* **28,** 1801–1805 (1989).
34 М.С. Григорьев, И.А. Чарушников, Н.Н. Крот, А.И. Яновский, Ю.Т. Стручков, *Ж. неорг. химии,* **39**, 1328–1331 (1994).
35 W. G. van der Sluys, A.P. Sattelberger, *Chem. Revs.,* **96,** 1027–1040 (1990).
36 M.L. Goodgame, S. Newnham, C. A. O'Mahoney, D.J. Williams, *Polyhedron,* **9,** 491–494 (1992).
37 R.H. Banks, N.M. Edelstein, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy,* ACS Symposium, Series 131, Am. Chem. Soc., Washington, 1980, pp. 331–348.
37a T.M. Klapötke, A. Schulz, *Polyhedron,* **16,** 989–991 (1997).
38 J.I. Bullock, M. F.C. Ladd, D.C. Povey, A.E. Storey, *Inorg. Chim. Acta,* **43,** 101–108 1980).
39 J.I. Bullock, A.E. Storey, P. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1040–1044 (1979).
40 E.K. Hulet, pp. 239–263 in [37].
41 K. Hulet, P.A. Baisen, R. Dougan, J.H. Landrum, R.W. Lougheed, J.F. Wild, *J. Inorg. Nucl. Chem.,* **43,** 2941–2945 (1981).
42 T.J. Marks, R.D. Ernst, pp. 211–270 of Chap. 21 in *Comprehensive Organometallic Chemistry,* Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982. См. также Vol. 4 of *COMC II,* 1995.
43 P.C. Blake, M.F. Lappert, J.L. Atwood, H. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1148–1149 (1986).
44 W.K. Kot, G.V. Shalimoff, N.M. Edelstein, *J. Am. Chem. Soc.,* **110**, 986–987 (1988).
45 F. G.N. Cloke, S.A. Hawkes, P.B. Hitchcock, P. Scott, *Organometallics,* **13**, 2695–2697 (1994).
46 P. Gradoz, C. Boisson, D. Baudry, M. Lange, M. Nierlich, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1720–1721 (1992).
47 D.C. Hoffman, *Proc. Robert A. Welch Foundation Conference XXXIV. Fifty Years with Transuranium Elements,* October 1990, pp. 255–276; D.C. Hoffman, *Chem. & Eng. News,* May 2, 24–34 (1994).
48 B. Kadkhodayan, A. Türler, K.E. Gregorich, M.J. Nurmia, D.M. Lee, D.C. Hoffman, *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res.,* **A317**, 254–261 (1993).
49 D.C. Hoffman, *Radiochim. Acta,* **61**, 123–128 (1993).
50 K.E. Gregorich (and 11 others), *Radiochim. Acta,* **43**, 223–231 (1988).
51 K.E. Gregorich, M.R. Lane, M.F. Mohar, D.M. Lee, C.D. Cacher, E.R. Silwester, D.C. Hoffman, *Phys. Rev. Lett.,* **72**, 1423–1426 (1994).
52 K.-H. Schmidt, C.-C. Sahm, K. Pielenz, H.-G. Clerc, *Z. Phys. A,* **316**, 19–26 (1984).
53 S. Hofmann et al. *Z. Phys.,* A **350**, 277–280 (1995).
54 M. Freemantle, *Chem. & Eng. News,* 13 March, 35–40 (1995).
55 S. Hofmann et al. *Z. Phys.,* A **350**, 281–282 (1995).
56 S. Hofmann et al. *Z. Phys.,* A **354**, 229–230 (1996).

Приложение 1

Атомные орбитали

Пространственное распределение электронной плотности в атоме описывается с помощью атомных орбиталей $\psi(r, \theta, \varphi)$, причем для данной орбитали ψ функция $\psi^2 dv$ дает вероятность обнаружения электрона в элементарном объеме dv в точке, имеющей полярные координаты r, θ, φ. Каждую орбиталь можно представить как произведение двух функций, т. е. $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) A_{l,m}(\theta, \varphi)$, где

а) $R_{n,l}(r)$ — радиальная функция, которая зависит только от расстояния r до ядра (независимо от направления) и определяется двумя квантовыми числами n, l;

б) $A_{l,m}(\theta, \varphi)$ — угловая функция, которая не зависит от расстояния, но зависит от направления, задаваемого углами θ, φ; она определяется двумя квантовыми числами l, m.

Нормализованные радиальные функции для водородоподобного атома приведены в табл. А1.1 и показаны графически на рис. А1.1 для первых десяти комбинаций n и l. Видно, что радиальные функции для 1*s*-, 2*p*-, 3*d*- и 4*f*-орбиталей не имеют узлов и везде имеют один знак (например, положительный). В общем случае $R_{n,l}(r)$ обращается в ноль $(n - l - 1)$ раз между значениями r, равными 0 и ∞. Вероятность обнаружения электрона на расстоянии r от ядра определяется выражением $4\pi R^2_{n,l}(r) r^2 dr$, она также показана на рис. А1.1. Однако вероятность обнаружения электрона часто зависит также от выбранного направления. Вероятность обнаружения электрона в данном направлении, независимо от расстояния до ядра, задается квадратом угловой функции $A^2_{l,m}(\theta, \varphi)$. Нормализованные функции $A_{l,m}(\theta, \varphi)$ перечислены в табл. А1.2 и показаны схематично на моделях на рис. А1.2. Видно, что для *s*-орбиталей ($l = 0$) функция A является величиной постоянной, не зависящей от θ и φ, т. е. функция сферически симметрична. Для *p*-орбиталей ($l = 1$) A представляет собой две соприкасающиеся сферы, одну положительную и одну отрицательную, т. е. имеется одна узловая поверхность. Для *d*- и *f*-функций ($l = 2, 3$) угловая зависимость более сложная с 2 и 3 узлами соответственно.

Таблица A1.1. Нормализованные радиальные функции $R_{n,l}(r)$ для водородоподобных атомов

$$R_{n,l}(r) = -\sqrt{\frac{4(n-l-1)!\,Z^3}{n^4[(n+1)!]^3 a_0^3}}\left(\frac{2Zr}{a_0 n}\right)^l L_{n+1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{a_0 n}\right) e^{-Zr/a_0 n}$$

Орбиталь	n	1	$R_{n,l}$	=	Константа	×	Многочлен	×	Экспонента
1s	1	0	$R_{1,0}$		$2(Z/a_0)^{3/2}$		1		e^{-Zr/a_0}
2s	2	0	$R_{2,0}$		$\frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{2}}$		$\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)$		$e^{-Zr/2a_0}$
2p	2	1	$R_{2,1}$		$\frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{6}}$		$\frac{Zr}{a_0}$		$e^{-Zr/2a_0}$
3s	3	0	$R_{3,0}$		$\frac{2(Z/a_0)^{3/2}}{81\sqrt{3}}$		$\left(27-18\frac{Zr}{a_0}+2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)$		$e^{-Zr/3a_0}$
3p	3	1	$R_{3,1}$		$\frac{4(Z/a_0)^{3/2}}{81\sqrt{6}}$		$\left(6\frac{Zr}{a_0}-\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)$		$e^{-Zr/3a_0}$
3d	3	2	$R_{3,2}$		$\frac{4(Z/a_0)^{3/2}}{81\sqrt{30}}$		$\frac{Z^2r^2}{a_0^2}$		$e^{-Zr/3a_0}$
4s	4	0	$R_{4,0}$		$\frac{(Z/a_0)^{3/2}}{768}$		$\left(192-144\frac{Zr}{a_0}+24\frac{Z^2r^2}{a_0^2}-\frac{Z^3r^3}{a_0^3}\right)$		$e^{-Zr/4a_0}$
4p	4	1	$R_{4,1}$		$\frac{(Z/a_0)^{3/2}}{265\sqrt{15}}$		$\left(80\frac{Zr}{a_0}-20\frac{Z^2r^2}{a_0^2}+\frac{Z^3r^3}{a_0^3}\right)$		$e^{-Zr/4a_0}$
4d	4	2	$R_{4,2}$		$\frac{(Z/a_0)^{3/2}}{768\sqrt{5}}$		$\left(12\frac{Z^2r^2}{a_0^2}-\frac{Z^3r^3}{a_0^3}\right)$		$e^{-Zr/4a_0}$
4f	4	3	$R_{4,3}$		$\frac{(Z/a_0)^{3/2}}{768\sqrt{35}}$		$\frac{Z^3r^3}{a_0^3}$		$e^{-Zr/4a_0}$

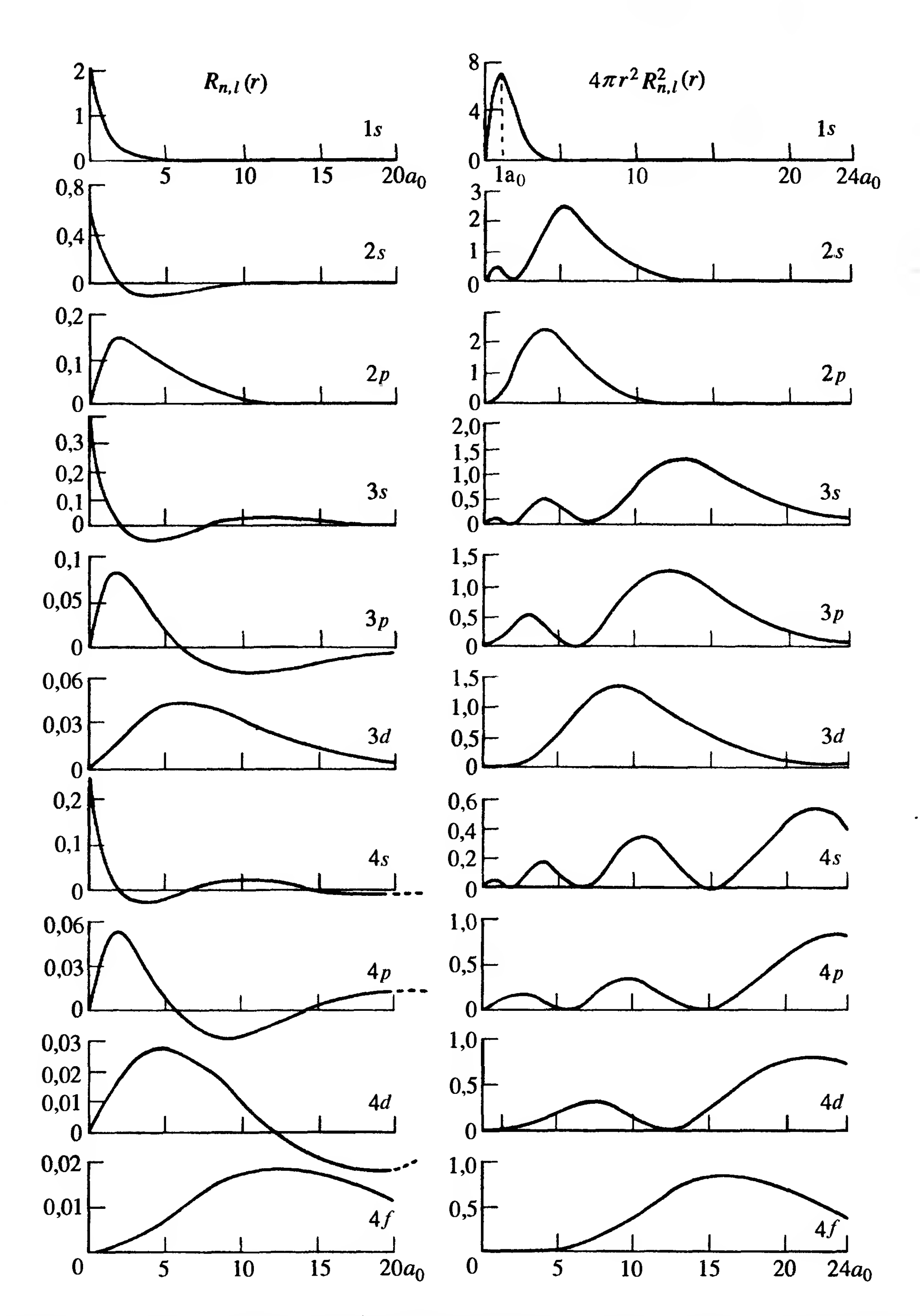


Рис. А1.1. Радиальные функции для водородоподобного атома. Следует отметить, что масштаб горизонтальной оси одинаков для всех графиков, однако масштаб вертикальной оси меняется в 100 раз. Радиус Бора $a_0 = 0{,}0529$ нм

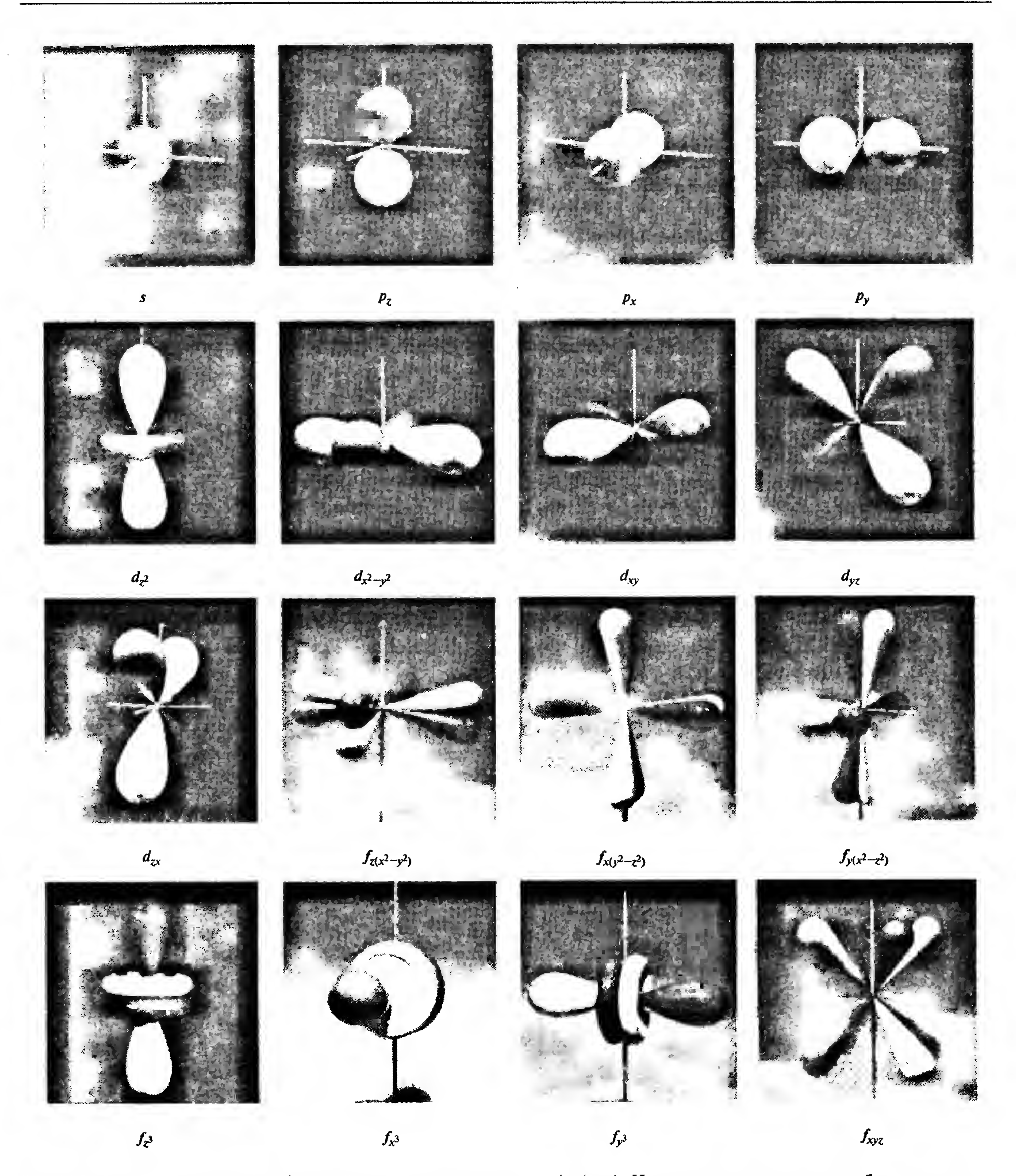


Рис. A1.2. Схематические модели функций углового распределения $A_{l,m}(\theta, \varphi)$. Не существует единого способа для представления функций углового распределения для всех семи f-орбиталей. Альтернативой показанному варианту может быть такой набор: одна f_{z^3}, три f_{xz^2}, f_{yx^2}, f_{zy^2} и три $f_{x(x^2-3y^2)}$, $f_y(_{y^2-3z^2})$, $f_z(_{z^2-3x^2})$

Таблица А1.2. Нормализованные угловые функции $A_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,\,m}(\theta)\vartheta_m(\varphi)$

Орбиталь	Угловая функция	Орбиталь	Угловая функция
s	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$		
p_z	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta$		
p_x	$\frac{\sqrt{3}}{2\pi}\sin\theta\cos\varphi$	f_{z^3}	$\frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}}\left(5\cos^3\theta - 3\cos\theta\right)$
p_y	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\sin\varphi$	f_{z^2x}	$\frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}}\left(5\cos^2\theta - 1\right)\sin\theta\cos\varphi$
d_{z^2}	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$	f_{z^2y}	$\frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}}\left(5\cos^2\theta - 1\right)\sin\theta\sin\varphi$
$d_{x^2-y^2}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin^2\theta\left(2\cos^2\varphi - 1\right)$	$f_{z(x^2-y^2)}$	$\frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}}\cos\theta\sin^2\theta\left(2\cos^2\varphi - 1\right)$
d_{zx}	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta\sin\theta\cos\varphi$	f_{zxy}	$\frac{\sqrt{105}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta\sin^2\theta\cos\varphi\sin\varphi$
d_{zy}	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta\sin\theta\sin\varphi$	f_{x^3}	$\frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}}\sin^3\theta\left(4\cos^3\varphi - 3\cos\varphi\right)$
d_{xy}	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}}\sin^2\theta\sin\varphi\cos\varphi$	f_{y^3}	$\frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}}\sin^3\theta\left(3\sin\varphi - 4\sin^3\varphi\right)$

Приложение 2

Элементы симметрии, операции симметрии и точечные группы

Объект обладает симметрией, если определенные его части можно поменять местами без изменения идентичности или ориентации объекта. Для такого объекта как молекула возможно 5 элементов симметрии:

ось симметрии C;
плоскость симметрии σ;
центр инверсии i;
зеркально-поворотная ось симметрии S;
тождественность E.

Эти элементы симметрии легче всего распознать, выполняя различные *операции симметрии*, которые представляют собой геометрически определенные способы обмена эквивалентных частей молекулы. Существует пять операций симметрии:

C_n — *поворот* молекулы вокруг *оси* симметрии на угол $360°/n$; n называют *порядком* оси (ось второго порядка, третьего порядка и т.д.);
σ — отражение всех атомов относительно *плоскости* в молекуле;
i — инверсия всех атомов относительно точки в молекуле;
S_n — *поворот* молекулы на угол $360°/n$ с *последующим отражением* всех атомов относительно плоскости, перпендикулярной оси вращения; эта комбинированная операция равноценна *отражению с последующим поворотом*,
E — операция *тождественности* (единичная операция), которая оставляет молекулу неизменной.

Ось вращения самого высокого порядка называют *главной осью*. Ее обычно располагают в вертикальном направлении и обозначают осью z молекулы. Плоскости отражения, которые перпендикулярны главной оси, называют *горизонтальными плоскостями* (h). Плоскости отражения, которые включают главную ось, называют *вертикальными плоскостями* (v) или, если они расположены между двумя осями второго порядка, *диэдральными плоскостями* (d).

Полный набор операций симметрии, которые можно выполнить для молекулы, называют *группой симметрии*, или *точечной группой* молекулы, а *порядок* точечной группы равен числу операций симметрии, которые она содержит. В табл. А2.1 перечислены различные точечные группы, их элементы симметрии и соответствующие примеры. Полезно добавить к ним многочисленные примеры точечных групп симметрии, упомянутые в тексте. Таким образом можно научиться легко находить различные элементы симметрии, имеющиеся в молекуле.

Удобная схема для определения точечных групп симметрии для любой конкретной частицы приведена на рис. А2.1 [1]. Начиная с верхней части схемы, на каждой вертикальной линии стоит вопрос. Если ответ «да», следует двигаться направо, если «нет» — налево, пока не будет достигнута правильная точечная группа. Разработаны и другие схемы [2–5].

Литература

1 Дж. Донохью, *Кристаллография*, **26**, 908–909 (1981).
2 R.L. Carter, *J. Chem. Educ.*, **45**, 44 (1968).
3 F.A. Cotton, *Chemical Application of Group Theory*, 2nd edn., pp. 45–47, Wiley-Interscience, New York, 1971.
4 J.D. Donaldson, S.D. Ross, *Symmentry and Stereochemistry*, pp. 35–49, Intertext Books, London, 1972.
5 J.A. Salthouse, M.J. Ware, *Point Group Character Tables and Related Data*, p. 29, Cambridge University Press, 1972.

Таблица А2.1. Точечные группы симметрии

Точечная группа	Элементы симметрии	Примеры
C_1	E	CHFClBr
C_s	E, σ	SO_2FBr, HOCl, BFClBr, $SOCl_2$, SF_5NF_2
C_i	E, i	CHClBr–CHClBr (шахматный)
C_2	E, C_2	H_2O_2, *цис*-$[Co(en)_2X_2]$
C_3	E, C_3	PPh_3 («пропеллер»)
C_{2v}	E, C_2, $2\sigma_v$	H_2O (V-образная, H_2CO (Y-образный), ClF_3 (T-образный), SF_4 («качели»), SiH_2Cl_2, *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, C_6H_5Cl
C_{3v}	E, C_3, $3\sigma_v$	GeH_3Cl, PCl_3, $OP{=}F_3$
C_{4v}	E, C_4, $4\sigma_v$	SF_5Cl, IF_5, $XeOF_4$
C_{5v}	E, C_5, $5\sigma_v$	$[Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)(NO)]$
C_{6v}	E, C_6, $6\sigma_v$	$[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)(\eta^6\text{-}C_6Me_6)]$
$C_{\infty v}$	E, C_∞, $\infty\sigma_v$	NO, HCN, COS
C_{2h}	E, C_2, σ_h, i	*транс*-N_2F_4
C_{3h}	E, C_3, σ_h, i	$B(OH)_3$
C_{4h}	E, C_4, σ_h, i	$[Re_2(\mu,\eta^2\text{-}SO_4)_4]$
D_3	E, C_3, $3C'_2$	трис(хелаты) $[M(chel)_3]$, C_2H_6 (*гош*)
D_{2d}	E, C_2, $2C'_2$, $2\sigma_d$, S_4	B_2Cl_4 (в пара́х, шахматный), As_4S_4
D_{3d}	E, C_3, $3C'_2$, $3\sigma_d$, i, S_6	$R_3W{=}W_3R$ (шахматный)
D_{4d}	E, C_4, $4C'_2$, $4\sigma_d$, S_8	S_8 («корона»), *клозо*-$B_{10}H_{10}^{2-}$
D_{2h}	E, C_2, $2C'_2$, $2\sigma_v$, σ_h, i	B_2Cl_4 (плоский), B_2H_6, *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, *транс*-$[Co(NH_3)_2Cl_2Br_2]^-$, 1,4-$C_6H_4Cl_2$
D_{3h}	E, C_3, $3C'_2$, $3\sigma_v$, σ_h, S_3	BCl_3, PF_5, $B_3N_3H_6$, $[ReH_9]^{2-}$
D_{4h}	E, C_4, $4C'_2$, $4\sigma_v$, σ_h, i, S_4	XeF_4, $PtCl_4^{2-}$, *транс*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, $[Re_2Cl_8]^{2-}$, *клозо*-1,6-$C_2B_4H_6$
D_{5h}	E, C_5, $5C'_2$, $5\sigma_v$, σ_h, i, S_5	$[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ заслоненный, $B_7H_7^{2-}$, IF_7
D_{6h}	E, C_6, $6C'_2$, $6\sigma_v$, σ_h, i, S_6	C_6H_6, $[Cr(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2]$ (заслоненный)
$D_{\infty h}$	E, C_∞, $\infty C'_2$, $\infty\sigma_v$, i	Cl_2, CO_2
S_4	E, S_4	*цикло*-$Cl_4B_4N_4R_4$
T	E, $3C_2$, $4C_3$	$Si(SiMe_3)_4$, $[Pt(PF_3)_4]$
T_d	E, $4C_3$, $6\sigma_d$, $3S_4$	SiF_4, B_4Cl_4, $[Ni(CO)_4]$, $[Ir_4(CO)_{12}]$
T_h	E, $4C_3$, $3C_2$, $3\sigma_h$, i, $4S_6$	$[Co(NO_2)_6]^{3-}$ (заслоненные *транс*-NO_2-группы), $[M(\eta^2\text{-}NO_3)_6)]^{n-}$, $[W(NMe_2)_6]$
O_h	E, $3C_4$, $4C_3$, $6C'_2$, $3\sigma_h$, $6\sigma_d$, i, $3S_4$, $2S_6$	SF_6, $B_6H_6^{2-}$ (октаэдр), C_8H_8 (кубан)
I_h	E, $6C_5$, $10C_3$, $15C_2$, $15\sigma_v$, i, $12S_{10}$, $10S_6$	$B_{12}H_{12}^{2-}$ (икосаэдр)

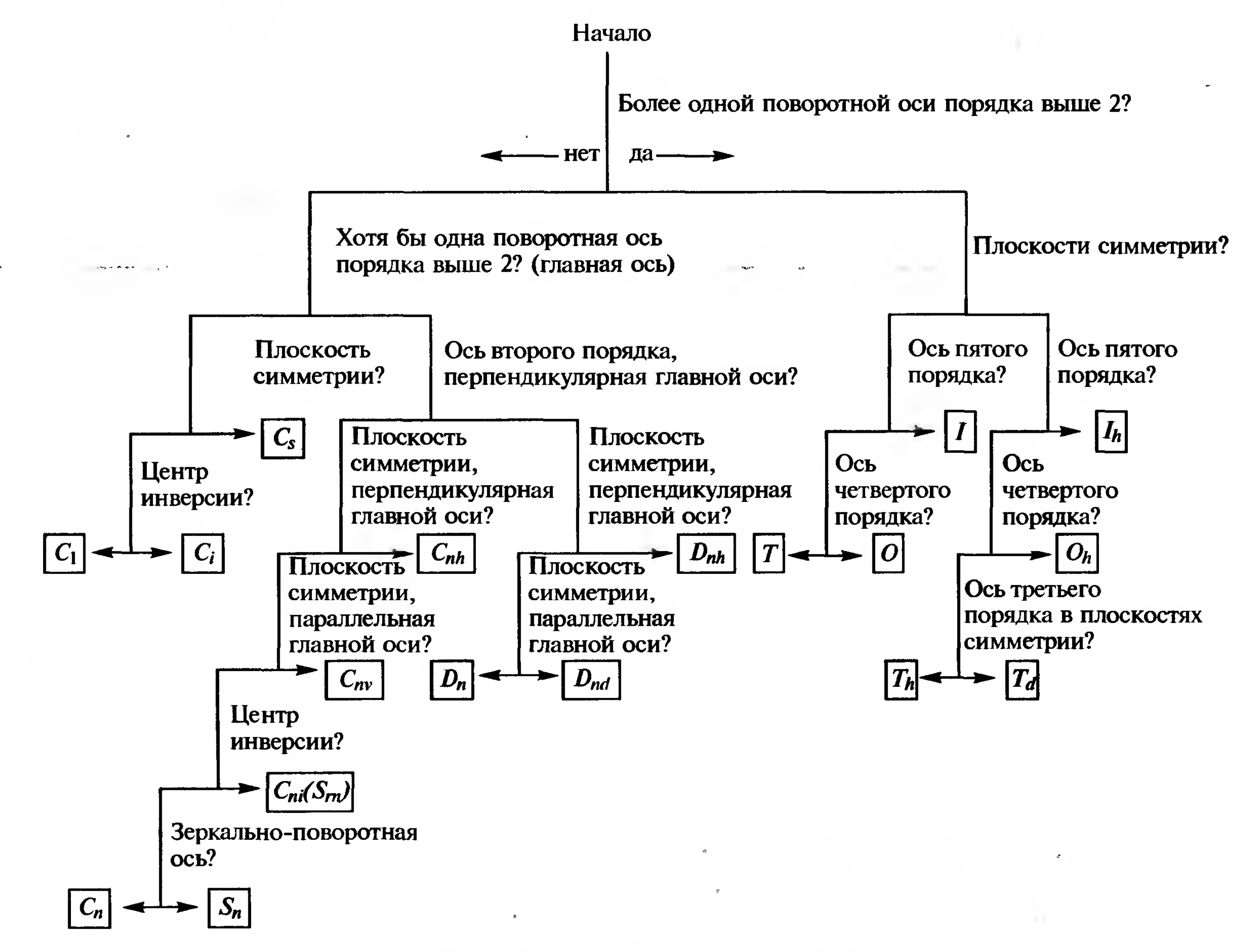


Рис. А2.1. Схема для определения точечной группы симметрии

Приложение 3

Некоторые внесистемные единицы[1)]

Физическая величина	Название единицы	Символ единицы	Определение единицы
Длина	ангстрем	Å	10^{-10} м (0,100 нм)
Время	минута	мин	60 с
	час	ч	3600 с
	сутки	сут	86 400 с
Энергия	эрг	эрг	10^{-7} Дж
	киловатт-час	кВт · ч	$3{,}6 \cdot 10^6$ Дж
	термохимическая калория	$кал_{тх}$	4,184 Дж
Сила	дина	дин	10^{-5} Н
Давление	бар	бар	10^5 Па
	атмосфера	атм	101 325 Па
	миллиметр ртутного столба	мм рт. ст.	$13{,}5951 \cdot 9{,}80665$ Па, т.е. 133,322 Па
	торр	Торр	(101 325/760) Па= 133,322 Па
Магнитный поток	максвелл	Мкс	10^{-8} Вб
Магнитная индукция	гаусс	Гс	10^{-4} Тл
Динамическая вязкость	пуаз	П	10^{-1} Па · с
Концентрация	–	М	моль · $л^{-1}$
Активность нуклида в радиоактивном источнике	кюри	Ки	$3{,}7 \cdot 10^{10}$ $с^{-1}$
Экспозиционная доза рентгеновского и γ-излучений	рентген	Р	$2{,}58 \cdot 10^{-4}$ Кл · $кг^{-1}$
Поглощенная доза	рад	рад	10^{-2} Дж · $кг^{-1}$
Угол	градус	°	1° = (π/180) радиан

[1)] Единица «градус Цельсия» (°C) идентична кельвину (K). Температура Цельсия (t_C) связана с термодинамической температурой T соотношением $t_C = T - 273{,}15$ K.

Некоторые соотношения между единицами

1 м = 3,2808399 футов = 39,370079 дюймов
1 дюйм = 25,4 мм (точно)
1 миля сухопутная = 1,609344 км
1 световой год = $9{,}46055 \cdot 10^{12}$ км
1 акр = 4046,8564 $м^2$
1 галлон (Великобритания) = 1,200949 галлонов США = 4,545960 л
1 галлон для жидкостей (США) = 0,8326747 галлон (Великобритания) = 3,7854118 л
1 фунт (торговый) = 0,45359237 кг
1 унция (торговая) = 28,349527 г
1 унция (тройская) = 31,103486 г
1 карат = 3,08647 гран = 200 мг
1 т = 1000 кг = 2204,6226 фунтов = 1,1023113 тонн малых
1 малая тонна = 907,18474 кг = 2000 фунтов = 0,89285714 тонн больших
1 тонна большая = 1016,0469 кг = 2240 фунтов = 1,120 тонн малых
1 атм = 101325 Па = 1,01325 бар = 760 Торр = 14,69595 фунт · $дюйм^{-2}$
1 Па = 10^{-5} бар ≈ $1{,}019716 \cdot 10^{-1}$ кг $м^{-2}$ = $0{,}986923 \cdot 10^{-5}$ атм
1 мдин · $Å^{-1}$ = 100 Н · $м^{-1}$
1 кал (термохим.) = 4,184 Дж (точно)
1 эВ = $1{,}60219 \cdot 10^{-19}$ Дж
1 эВ/молекула = 96,48456 кДж · $моль^{-1}$ = 23,06036 ккал · $моль^{-1}$

Приложение 4

Распространенность элементов в земной коре в млн$^{-1}$ (т. е. в граммах на тонну)[1)]

№	Элемент	млн$^{-1}$	Σ%	№	Элемент	млн$^{-1}$	№	Элемент	млн$^{-1}$	№	Элемент	млн$^{-1}$
1	O	455 000	45,50	20	Cl	126	39	Th	8,1	58	Tl	0,7
2	Si	272 000	72,70	21	Cr	122	40	Sm	7,0	59	Tm	0,5
3	Al	83 000	81,00	22	Ni	99	41	Gd	6,1	60	I	0,46
4	Fe	62 000	87,20	23	Rb	78	42	Er	3,5	61	In	0,24
5	Ca	46 000	91,86	24	Zn	76	43	Yb	3,1	62	Sb	0,2
6	Mg	27 640	94,62	25	Cu	68	44	Hf	2,8	63	Cd	0,16
7	Na	22 700	96,89	26	Ce	66	45	Cs	2,6	64	Ag	0,08
8	K	18 400	98,73	27	Nd	40	46	Br	2,5		Hg	0,08
9	Ti	6 320	99,36	28	La	35	47	U	2,3	66	Se	0,05
10	H	1 520	99,51	29	Y	31	48	Sn	2,1	67	Pd	0,015
11	P	1 120	99,63	30	Co	29		Eu	2,1	68	Pt	0,01
12	Mn	1 060	99,73	31	Sc	25	50	Be	2	69	Bi	0,008
13	F	544	99,79	32	Nb	20	51	As	1,8	70	Os	0,005
14	Ba	390	99,83	33	N	19	52	Ta	1,7	71	Au	0,004
15	Sr	384	99,86		Ga	19	53	Ge	1,5	72	Ir	0,001
16	S	340	99,90	35	Li	18	54	Ho	1,3		Te	0,001
17	C	180	99,92	36	Pb	13		Mo	1,2	74	Re	0,0007
18	Zr	162	99,93	37	Pr	9,1	55	W	1,2	75	Ru	0,0001
19	V	136	99,95	38	B	9		Tb	1,2		Rh	0,0001

[1)] Данные из [W.S. Fyfe, *Geochemistry*, Oxford University Press, 1974] с некоторыми исправлениями и добавлением более поздних данных. Конкретные числа зависят от моделей глобального распределения различных горных пород в земной коре, однако в целом они применимы для отражения распространенности элементов. См. также табл. 1 в [C.K. Jörgersen, *Comments Astrophys.*, **17**, 49–101 (1993)].

Приложение 5

Эффективные ионные радиусы (в пм) для различных степеней окисления (в скобках)[1]

Блок *s*-элементов

Li (+1) 76	**Be** (+2) 45
Na (+1) 102	**Mg** (+2) 72,0
K (+1) 138	**Ca** (+2) 100
Rb (+1) 152	**Sr** (+2) 118
Cs (+1) 167	**Ba** (+2) 135
Fr (+1) 180	**Ra** $(+2)^{VIII}$ 148

Блок *p*-элементов

B (+3) 27	**C** (+4) 16	**N** $(-3)^{IV}$ 146 (+3) 16 (+5) 13	**O** (−2) 140	**F** (−1) 133 (+7) 8	
Al (+3) 53,5	**Si** (+4) 40	**P** (+3) 44 (+5) 38	**S** (−2) 184 (+4) 37 (+6) 29	**Cl** (−1) 184 $(+5)^{III}$ 12 (+7) 27	
Ga (+3) 62,0	**Ge** (+2) 73 (+4) 53,0	**As** (+3) 58 (+5) 46	**Se** (−2) 198 (+4) 50 (+6) 42	**Br** (−1) 196 $(+3)^{IV}_{Sq}$ 59 $(+5)^{III}$ 31 (+7) 39	
In (+3) 80,0	**Sn** (+2) 118 (+4) 69,0	**Sb** (+3) 76 (+5) 60	**Te** (−2) 221 (+4) 97 (+6) 56	**I** (−1) 220 (+5) 95 (+7) 53	**Xe** (+8) 48
Tl (+1) 150 (+3) 88,5	**Pb** (+2) 119 (+4) 77,5	**Bi** (+3) 103 (+5) 76	**Po** (+4) 94 (+6) 67	**At** (+7) 62	

Блок *d*-элементов

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
(+1)									77		(+1)
(+2)		86	79	73 ls 80 hs	67	61 ls 78,0 hs	65 ls 74,5 hs	69	73	74,0	(+2)
(+3)	74,5	67,0	64,0	61,5	58 ls 64,5 hs	55 ls 64,5 hs	54,5 ls 61 hs	56 ls 60 hs	54 ls		(+3)
(+4)		60,5	58	55	53,0	58,5	53	48 ls			(+4)
(+5)			54	49	33^{IV}	–					(+5)
(+6)				44	$25,5^{IV}$	25^{IV}					(+6)
(+7)					46						(+7)

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
(+1)								59^{II}	115		(+1)
(+2)								86	94	95	(+2)
(+3)	90,0		72	69		68	66,5	76	75		(+3)
(+4)		72	68	65	64,5	62,0	60	61.5			(+4)
(+5)			64	61	60	56,5	55				(+5)
(+6)				59	–	–					(+6)
(+7)					56	38^{IV}					(+7)
(+8)						36^{IV}					(+8)

	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
(+1)									137	119	(+1)
(+2)								86	–	102	(+2)
(+3)	103,2		72				68	–	85		(+3)
(+4)		71	68	66	63	63,0	62,5	62,5	–		(+4)
(+5)			64	62	58	57,5	57	57	57		(+5)
(+6)				60	55	54,5					(+6)
(+7)					53	52,5					(+7)
(+8)						39^{IV}					(+8)

	Ac
+3	112

Блок *f*-элементов

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
(+2)			129^{VIII}		122^{VII}	117			107			103	102		(+2)
(+3)	102	99	98,3	97	95,8	94,7	93,8	92,3	91,2	90,1	89,0	88,0	86,8	86,1	(+3)
(+4)	87	85						76							(+4)

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
(+2)				110		126^{VIII}									(+2)
(+3)		104	102,5	101	100	97,5	97	96	95						(+3)
(+4)	94	90	89	87	86	85	85	83	82,1						(+4)
(+5)		78	78	75	74										(+5)
(+6)			73	72	71										(+6)
(+7)				71											(+7)

[1] Для КЧ 6, если в верхнем индексе не указано иное: ^{III}, ^{IV} и т.д. (Все данные из [R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32, 751–767 (1976)].

Приложение 6

Нобелевские премии по химии

1901 **Я.Х. Вант Гофф** (Берлин). Открытие законов в области химической кинетики и осмотического давления.

1902 **Э.Г. Фишер** (Берлин). Работы по синтезу сахаров и пуринов.

1903 **С.А. Аррениус** (Стокгольм). Создание теории электролитической диссоциации.

1904 **У. Рамзай** (Университетский колледж, Лондон). Открытие инертных (благородных) газов в воздухе и определение их места в периодической системе элементов.

1905 **А. фон Байер** (Мюнхен). Успехи в органической химии и химической индустрии благодаря работам по синтезу органических красителей и гидроароматических соединений.

1906 **А. Муассан** (Париж). Получение химически чистого фтора, создание электродуговой печи.

1907 **Э. Бухнер** (Берлин). Биохимические исследования и открытие ферментативных реакций без участия целостных клеток.

1908 **Э. Резерфорд** (Манчестер). Исследования радиоактивного распада элементов и химии радиоактивных веществ.

1909 **В. Оствальд** (Гроссботен). Работы по катализу и исследования принципов управления химическим равновесием и скоростями реакций.

1910 **О. Валлах** (Геттинген). Пионерские работы в области алициклических соединений.

1911 **М. Склодовская-Кюри** (Париж). Открытие элементов радия и полония, получение чистого радия, исследование его соединений.

1912 **В. Гриньяр** (Нанси). Открытие так называемого реактива Гриньяра.
П. Сабатье (Тулуза). Открытие метода гидрирования органических соединений в присутствии мелкодисперсных металлов.

1913 **А. Вернер** (Цюрих). Работы по строению молекул, заложившие основы химии координационных соединений.

1914 **Т.У. Ричардс** (Гарвард). Точное определение атомных масс большого числа химических элементов.

1915 **Р.М. Вильштеттер** (Мюнхен). Исследования растительных пигментов, особенно хлорофилла.

1916 Не присуждалась.

1917 Не присуждалась.

1918 **Ф. Габер** (Берлин–Далем). Синтез аммиака из составляющих его элементов.

1919 Не присуждалась.

1920 **В. Нернст** (Берлин). Работы в области термодинамики.

1921 **Ф. Содди** (Оксфорд). Развитие химии радиоактивных веществ и исследование природы изотопов.

1922 **Ф.У. Астон** (Кембридж). Изобретение масс-спектографа и открытие с его помощью изотопов большого числа нерадиоактивных элементов; формулирование правила целых чисел.

1923 **Ф. Прегль** (Грац). Разработка метода микроанализа органических соединений.

1924 Не присуждалась.

1925 **Р. Зигмонди** (Геттинген). Демонстрация гетерогенной природы коллоидных растворов с помощью методов, которые в настоящее время являются фундаментальными в коллоидной химии.

1926 **Т. Сведберг** (Упсала). Работы в области дисперсных систем.

1927 **Г. Виланд** (Мюнхен). Исследование строения желчных кислот.

1928 **А. Виндаус** (Геттинген). Изучение строения стеринов и их связи с витаминами.

1929 **А. Гарден** (Лондон) и **Х. фон Эйлер-Хельпин** (Стокгольм). Исследование ферментации сахаров и ферментов, участвующих в этом процессе.

1930 **Г.Э. Фишер** (Мюнхен). Исследования строения мелекул гемоглобина и хлорофилла, синтез гемина.

1931 **К. Бош, Ф. Бергиус** (Гейдельберг). Разработка и применение в химии методов высокого давления.

1932 **И. Ленгмюр** (Скенектади, Нью-Йорк). Открытия и исследования в области химии поверхностных явлений.

1933 Не присуждалась.
1934 **Г.К. Юри** (Колумбия, Нью-Йорк). Открытие тяжелого водорода (дейтерия).
1935 **Ф. Жолио-Кюри**, **И. Жолио-Кюри** (Париж). Синтез новых радиоактивных элементов.
1936 **П. Дебай** (Берлин–Далем). Исследования структуры молекул (дипольных моментов) и дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах.
1937 **У.Н. Хоуорс** (Бирмингем). Исследования углеводов и витамина С.
1937 **П. Каррер** (Мюнхен). Исследование каротиноидов и флавинов, а также витаминов А и B_2.
1938 **Р. Кун** (Гейдельберг). Изучение каротиноидов и витаминов.
1939 **А.Ф. Бутенандт** (Берлин). Работы по половым гормонам.
Л. Ружичка (Цюрих). Работы по полиметиленам и высшим терпенам.
1940 Не присуждалась.
1941 Не присуждалась.
1942 Не присуждалась.
1943 **Д. Хевеши** (Стокгольм). Применение изотопов в качестве индикаторов для изучения химических реакций.
1944 **О. Ган** (Берлин–Далем). Открытие деления ядер тяжелых атомов.
1945 **А.И. Виртанен** (Хельсинки). Исследования и разработки в агрохимии и химии питания, изобретение метода консервации кормов.
1946 **Дж.Б. Самнер** (Корнелл). Первое получение фермента (уреазы) в кристаллическом виде.
Дж. Нортроп и **У.М. Стэнли** (Принстон). Получение в кристаллическом виде ряда ферментов и вирусов.
1947 **Р. Робинсон** (Оксфорд). Исследование растительных биологически важных природных веществ, особенно алкалоидов.
1948 **А.К. Тиселиус** (Упсала). Разработка методов электрофоретического и адсорбционно-хроматографического анализа, их применение для разделения сывороточных белков.
1949 **У.Ф. Джиок** (Беркли). Вклад в развитие химической термодинамики, в частности изучение свойств веществ при сверхнизких температурах.
1950 **О. Дильс** (Киль) и **К. Альдер** (Кельн). Открытие и развитие метода диенового синтеза.
1951 **Э.М. Макмиллан** и **Г.Т. Сиборг** (Беркли). Открытие и изучение трансурановых элементов.
1952 **А.Дж.П. Мартин** (Лондон) и **Р.Л.М. Синг** (Баксбурн). Открытие метода распределительной хроматографии.
1953 **Г. Штаудингер** (Фрейбург). Работы в области химии высокомолекулярных веществ.
1954 **Л. Полинг** (Калифорнийский технологический институт, Пасадена). Исследование природы химической связи, выяснение структуры сложных веществ.
1955 **В. Дю Виньо** (Нью-Йорк). Изучение биологически важных соединений серы, первый синтез полипептидных гормонов.
1956 **С.Н. Хиншелвуд** (Оксфорд) и **Н.Н. Семенов** (Москва). Исследование механизма химических реакций (цепные реакции).
1957 **А. Тодд** (Кембридж). Синтез нуклеотидов и нуклеотидных коферментов.
1958 **Ф. Сенгер** (Кембридж). Изучение структуры белков, установление строения молекулы инсулина.
1959 **Я. Гейровский** (Прага). Открытие и развитие метода полярографического анализа.
1960 **У.Ф. Либби** (Лос-Анджелес). Использование углерода-14 для разработки метода датирования в археологии, геологии и других отраслях науки.
1961 **М. Калвин** (Беркли). Исследование химических превращений диоксида углерода при фотосинтезе.
1962 **Дж.К. Кендрю** и **М.Ф. Перуц** (Кембридж). Установление строения глобулярных белков методом РСА.
1963 **К. Циглер** (Мюльгейм, Рур) и **Дж. Натта** (Милан). Открытие в области химии и технологии полимеров.
1964 **Д. Кроуфут-Ходжкин** (Оксфорд). Установление методом рентгеноструктурного анализа строения биологически активных веществ.
1965 **Р.Б. Вудворд** (Гарвард). Исключительный вклад в развитие органического синтеза.
1966 **Р.С. Малликен** (Чикаго). Изучение химических связей и электронного строения молекул методом молекулярных орбиталей.
1967 **М. Эйген** (Геттинген), **Р.Дж.Р. Норриш** (Кембридж) и **Дж. Портер** (Лондон). Изучение сверхбыстрых химических реакций импульсными методами.
1968 **Л. Онсагер** (Йельский университет). Открытие соотношений взаимности, названных его именем, которые стали фундаментом термодинамики необратимых процессов.
1969 **Д.Х.Р. Бартон** (Имперский колледж, Лондон) и **О. Хассель** (Осло). Развитие конформационного анализа и его применение в органической химии.

1970 **Л.Ф. Лелуар** (Буэнос-Айрес). Открытие роли нуклеотидов в биосинтезе углеводов.

1971 **Г. Герцберг** (Оттава). Исследования электронной структуры и строения молекул, особенно свободных радикалов.

1972 **К.Б. Анфинсен** (Бетесда). Изучение рибонуклеазы, особенно взаимосвязи между аминокислотной последовательностью и биологически активной структурой.

С. Мур и **У.Х. Стайн** (Рокфеллеровский институт, Нью-Йорк). Исследование связи между химической структурой и каталитической активностью рибонуклеазы.

1973 **Э.О. Фишер** (Мюнхен) и **Дж. Уилкинсон** (Имперский колледж, Лондон). Работы по химии металлоорганических соединений сэндвичевой структуры.

1974 **П.Дж. Флори** (Станфорд). Достижения в области теоретической и экспериментальной физической химии макромолекул.

1975 **Дж.У. Корнфорт** (Суссекс). Стереохимия путей биосинтеза холестерина.

В. Прелог (Цюрих). Стереохимия органических молекул и реакций.

1976 **У.Н. Липском** (Гарвард). Труды по структуре бороводородов и вклад в изучение природы химической связи.

1977 **И. Пригожин** (Брюссель). Вклад в термодинамику необратимых процессов.

1978 **П. Митчелл** (Бодмин, Корнуолл). Исследование процесса переноса энергии в клетках и разработка хемиосмотической теории.

1979 **Г. Браун** (Университет Пардью) и **Г. Виттиг** (Гейдельберг). Разработка новых методов синтеза бор- и фосфорсодержащих органических соединений.

1980 **П. Берг** (Станфорд). Биохимия нуклеиновых кислот, в особенности рекомбинантных ДНК.

У. Гилберт (Гарвард) и **Ф. Сенгер** (Кембридж). Установление нуклеотидной последовательности в молекулах нуклеиновых кислот.

1981 **К. Фукуи** (Киото) и **Р. Хоффман** (Корнелл). Разработка теории протекания химических реакций.

1982 **А. Клуг** (Кембридж). Работы по электронной микроскопии кристаллов и определение структуры нуклеопротеиновых комплексов.

1983 **Г. Таубе** (Станфорд). Механизм переноса электрона в реакциях с участием комплексов металлов.

1984 **Р.Б. Меррифилд** (Рокфеллеровский институт, Нью-Йорк). Разработка метода твердофазного химического синтеза.

1985 **Х.А. Хауптман** (Буффало, Нью-Йорк) и **Дж. Карле** (Вашингтон). Вклад в развитие методов определения кристаллических структур.

1986 **Д. Хершбах** (Гарвард), **Ян Ли** (Беркли) и **Дж. Полани** (Торонто). Исследование механизма и кинетики химических реакций.

1987 **Д. Крам** (Лос-Анджелес), **Ж.М. Лен** (Страсбург) и **Ч. Педерсен** (Уилмингтон, Делавэр). Развитие химии макрогетероциклических соединений, способных к комплексообразованию.

1988 **И. Дайзенховер** (Даллас, Техас), **Р. Хубер** (Мартинсрид) и **Х. Михель** (Франкфурт-на-Майне). Определение трехмерной структуры фотосинтетического реакционного центра.

1989 **С. Олтмен** (Йельский университет) и **Т. Чек** (Боулдер, Колорадо). Открытие ферментативной активности рибонуклеиновых кислот.

1990 **Э.Дж. Кори** (Гарвард). Развитие теории и методов органического синтеза.

1991 **Р. Эрнст** (Федеральный политехнический институт, Цюрих). Вклад в развитие методов спектроскопии ЯМР высокого разрешения.

1992 **Р. Маркус** (Калифорнийский технологический институт). Вклад в теорию о перемещении электронов в химических системах.

1993 **К. Муллис** (Ла Йолла, Калифорния). Открытие метода полимеразной цепной реакции.

1993 **М. Смит** (Университет Британской Колумбии). Разработка метода направленного мутагенеза и его применение для установления структуры белков.

1994 **Дж.А. Ола** (Университет Южной Калифорнии). Развитие химии карбокатионов.

1995 **П. Крутцен** (Интститут химии Макса Планка, Майнц), **М. Молина** (Массачусетский технологический институт) и **Ш. Роуленд** (Ирвин, Калифорния). Работы по химии атмосферы, в особенности исследование образования и разложения озона.

1996 **Р. Кёрл** (Университет Райса, Техас), **Х. Крото** (Университет Суссекса) и **Р. Смолли** (Университет Райса, Техас). Открытие новой формы углерода — фуллеренов.

1997 **П. Бойер** (Лос-Анджелес) и **Дж. Уокер** (Кембридж). Изучение строения и механизма действия фермента протон-транспортирующей аденозинтрифосфатазы.

Е.Х. Скоу (Орхус). Изучение фермента натрий, калий-зависимой аденозинтрифосфатазы (так называемый натрий-калиевый насос).

Приложение 7

Нобелевские премии по физике

1901 **В.К. Рентген** (Мюнхен). Открытие «х»-лучей (рентгеновских лучей).

1902 **Х.А. Лоренц** (Лейден) и **П. Зееман** (Амстердам). Исследование влияния магнетизма на процессы излучения.

1903 **А.А. Беккерель** (Политехническая школа, Париж). Открытие естественной радиоактивности.

1903 **П. Кюри** и **М. Склодовская-Кюри** (Париж). Исследование явления радиоактивности, открытого А.А. Беккерелем.

1904 **Лорд Рэлей** (Королевский институт, Лондон). Исследование плотностей наиболее распространенных газов и открытие аргона.

1905 **Ф. Ленард** (Киль). Исследование катодных лучей.

1906 **Дж.Дж. Томсон** (Кембридж). Теоретическое и экспериментальное исследование электрической проводимости газов.

1907 **А.А. Майкельсон** (Чикаго). Создание высокоточных оптических приборов; спектроскопические и метрологические исследования с их помощью.

1908 **Г. Липман** (Париж). Способ цветного фотографирования, основанный на явлении интерференции.

1909 **Г. Маркони** (Лондон) и **К.Ф. Браун** (Страсбург). Создание беспроволочного телеграфа.

1910 **Я.Д. Ван дер Ваальс** (Амстердам). Исследование уравнения состояния газов и жидкостей.

1911 **В. Вин** (Вюрцбург). Открытие законов теплового излучения.

1912 **Н.Г. Дален** (Стокгольм). Изобретение устройства для автоматического зажигания и гашения маяков и светящихся буев.

1913 **Х. Камерлинг-Оннес** (Лейден). Исследование свойств вещества при низких температурах и получение жидкого гелия.

1914 **М. фон Лауэ** (Франкфурт). Открытие дифракции рентгеновских лучей в кристаллах.

1915 **У.Г. Брэгг** (Университетский колледж, Лондон) и **У.Л. Брэгг** (Манчестер). Исследование структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей.

1916 Не присуждалась.

1917 **Ч. Баркла** (Эдинбург). Открытие характеристического рентгеновского излучения элементов.

1918 **М. Планк** (Берлин). Большой вклад в развитие физики: открытие квантов энергии.

1919 **И. Штарк** (Грейфсвальд). Открытия эффекта Доплера в каналовых лучах и расщепления спектральных линий в электрическом поле.

1920 **Ш.Э. Гильом** (Севр). Создание железноникелевых сплавов для метрологических целей.

1921 **А. Эйнштейн** (Берлин). Вклад в теоретическую физику, в частности открытие закона фотоэлектрического эффекта.

1922 **Н. Бор** (Копенгаген). Изучение строения атома и испускаемого им излучения.

1923 **Р.Э. Милликен** (Калифорнийский технологический институт, Пасадена). Работы по определению элементарного электрического заряда и фотоэлектрическому эффекту.

1924 **К.М. Сигбан** (Упсала). Исследования в области рентгеновской спектроскопии.

1925 **Дж. Франк** (Геттинген) и **Г. Герц** (Галле). Открытие законов соударения электронов с атомами.

1926 **Ж.Б. Перрен** (Париж). Работы по дискретной природе материи, в частности за открытие седиментационного равновесия.

1927 **А.Х. Комптон** (Чикаго). Открытие эффекта, названного в его честь.
Ч.Т.Р. Вильсон (Кембридж). Метод визуального наблюдения траекторий электрически заряженных частиц с помощью конденсации пара.

1928 **О.У. Ричардсон** (Королевский колледж, Лондон). Термоэлектронная эмиссия и открытие закона, названного в его честь.

1929 **Л. де Бройль** (Париж). Открытие волновой природы электрона.

1930 **Ч.В. Раман** (Калькутта). Работы по рассеянию света и открытие эффекта, названного в его честь.

1931 Не присуждалась.
1932 **В. Гейзенберг** (Лейпциг). Создание квантовой механики в матричной форме, применение которой привело к открытию двух состояний молекулы водорода.
1933 **Э. Шрёдингер** (Берлин) и **П.А.М. Дирак** (Кембридж). Открытие новых продуктивных форм атомной теории.
1934 Не присуждалась.
1935 **Дж. Чедвик** (Ливерпуль). Открытие нейтрона.
1936 **В.Ф. Гесс** (Инсбрук). Открытие космических лучей.
К.Д. Андерсон (Калифорнийский технологический институт, Пасадена). Открытие позитрона.
1937 **К.Дж. Дэвиссон** (Нью-Йорк) и **Дж.П. Томсон** (Лондон). Открытие дифракции электронов в кристаллах.
1938 **Э. Ферми** (Рим). Открытие искусственной радиоактивности, вызванной медленными нейтронами.
1939 **Э.О. Лоуренс** (Беркли). Изобретение циклотрона, получение с его помощью искусственных радиоактивных элементов.
1940 Не присуждалась.
1941 Не присуждалось.
1942 Не присуждалось.
1943 **О. Штерн** (Питтсбург). Развитие метода молекулярных пучков и открытие магнитного момента протона.
1944 **И.А. Раби** (Колумбия, Нью-Йорк). Разработка резонансного метода измерения магнитных свойств атомных ядер.
1945 **В. Паули** (Цюрих). Открытие принципа запрета, также называемого принципом Паули.
1946 **П.У. Бриджмен** (Гарвард). Изобретение аппаратуры для создания сверхвысокого давления и открытия в области физики сверхвысоких давлений.
1947 **Э.В. Эплтон** (Лондон). Исследование физики верхних слоев атмосферы, в том числе открытие слоя ионосферы, так называемого слоя Эплтона.
1948 **П.М.С. Блэкетт** (Манчестер). Усовершенствование камеры Вильсона и сделанные в связи с этим открытия в области ядерной физики и физики космических лучей.
1949 **Х. Юкава** (Киото). Предсказание существования мезонов на основе теретических трудов по ядерным силам.
1950 **С.Ф. Пауэлл** (Бристоль). Разработка фотографического метода исследования ядерных процессов и открытие мезонов.
1951 **Дж.Д. Кокрофт** (Харуэлл) и **Э.Т.С. Уолтон** (Дублин). Исследования превращений атомных ядер с помощью искусственно ускоренных атомных частиц.
1952 **Ф. Блох** (Станфорд) и **Э.М. Пёрселл** (Гарвард). Открытие метода ядерного магнитного резонанса.
1953 **Ф. Цернике** (Гронинген). Создание фазовоконтрастного метода и изобретение фазовоконтрастного микроскопа.
1954 **М. Борн** (Эдинбург). Фундаментальные исследования по квантовой механике, статистическая интерпретация волновой функции.
В. Боте (Гейдельберг). Разработка метода совпадений и его применение в физике космических лучей.
1955 **У.Ю. Лэмб** (Станфорд). Тонкая структура спектров водорода.
П. Куш (Колумбия, Нью-Йорк). Точное определение магнитного момента электрона.
1956 **У.Б. Шокли** (Пасадена), **Дж. Бардин** (Урбана) и **У. Браттейн** (Муррей-Хилл). Исследование полупроводников и открытие транзисторного эффекта.
1957 **Ц. Ли** (Колумбия) и **Ч. Янг** (Принстон). Постулирование нарушения закона сохранения четности в слабых взаимодействиях.
1958 **П.А. Черенков, И.М. Франк, И.Е. Тамм** (Москва). Открытие и создание теории эффекта Черенкова.
1959 **Э. Сегре** и **О. Чемберлен** (Беркли). Открытие антипротона.
1960 **Д.А. Глазер** (Беркли). Изобретение пузырьковой камеры.
1961 **Р. Хофстедтер** (Станфорд). Исследования рассеяния электронов на атомных ядрах и открытия в области структуры нуклонов.
1961 **Р.Л. Мёссбауэр** (Мюнхен). Открытие и исследование резонансного поглощения гамма-излучения в твердых телах (эффект назван его именем).
1962 **Л.Д. Ландау** (Москва). Теория конденсированной материи, в особенности жидкого гелия.
1963 **Ю.П. Вигнер** (Принстон). Вклад в теорию атомного ядра и элементарных частиц, открытие фундаментальных принципов симметрии.
М. Гёпперт-Майер (Ла Йолла) и **Й.Х.Д. Йенсен** (Гейдельберг) Открытие оболочечной структуры атомного ядра.
1964 **Ч.Х. Таунс** (Массачусетский технологический институт), **Н.Г. Басов** и **А.М. Прохоров** (Москва). Работы в области квантовой электроники,

приведшие к созданию генераторов и усилителей нового типа — мазеров и лазеров.

1965 **С. Томонага** (Токио), **Дж. Швингер** (Кембридж, Массачусетс) и **Р.Ф. Фейнман** (Калифорнийский технологический институт, Пасадена). Работы по квантовой электродинамике, имеющие важные следствия для физики элементарных частиц.

1966 **А. Кастлер** (Париж). Открытие и разработка методов оптического резонанса и оптической накачки.

1967 **Х.А. Бете** (Корнелл). Вклад в теорию ядерных реакций, особенно за открытия, касающиеся источников энергии звезд.

1968 **Л.У. Альварес** (Беркли). Вклад в физику элементарных частиц, в том числе открытие многих резонансов с помощью водородной пузырьковой камеры.

1969 **М. Гелл-Ман** (Калифорнийский технологический институт, Пасадена). Открытия, связанные с классификацией элементарных частиц и их взаимодействий.

1970 **Х. Альвен** (Стокгольм). Открытия в области магнитной гидродинамики и их приложение в различных областях физики.

Л.Э.Ф. Неель (Гренобль). Открытия в области антиферромагнетизма и ферромагнетизма и их приложение в физике твердого тела.

1971 **Д. Габор** (Имперский колледж, Лондон). Изобретение и развитие голографии.

1972 **Дж. Бардин** (Урбана), **Л.Н. Купер** (Провиденс) и **Дж.Р. Шриффер** (Филадельфия). Создание теории сверхпроводимости (BCS-теории).

1973 **Л. Эсаки** (Йорктаун-Хайтс) и **А. Джайевер** (Скенектади). Экспериментальное открытие туннельного эффекта в полупроводниках и сверхпроводниках.

Б. Джозефсон (Кембридж). Теоретическое предсказание квантовых эффектов при протекании тока через туннельный барьер (широко известны как эффекты Джозефсона).

1974 **М. Райл** и **Э. Хьюиш** (Кембридж). Новаторские работы по радиофизике: Райл — за его метод апертурного синтеза, Хьюиш — за открытие пульсаров.

1975 **О. Бор** (Копенгаген), **Б. Моттельсон** (Копенгаген) и **Дж. Рейнуотер** (Нью-Йорк). Открытие взаимосвязи между коллективным и одночастичным движениями атомного ядра и разработка так называемой обобщенной модели атомного ядра.

1976 **Б. Рихтер** (Станфорд) и **С. Тинг** (Массачусетский технологический институт). Открытие тяжелой элементарной частицы нового типа.

1977 **Ф. Андерсон** (Муррей-Хилл), **Н. Мотт** (Кембридж) и **Дж.Х. Ван Флек** (Гарвард). Фундаментальные теоретические открытия в области электронной структуры магнитных и неупорядоченных систем.

1978 **П.Л. Капица** (Москва). Фундаментальные открытия в области физики низких температур.

А.А. Пензиас и **Р.В. Вильсон** (Холмдел). Открытие микроволнового реликтового излучения.

1979 **Ш. Глэшоу** (Гарвард), **А. Салам** (Имперский колледж, Лондон) и **С. Вайнберг** (Гарвард). Создание объединенной теории слабого и электромагнитного воздействий между элементарными частицами (так называемое электрослабое взаимодействие).

1980 **Дж.У. Кронин** (Чикаго) и **В.Л. Фитч** (Принстон). Открытие нарушения фундаментальных принципов симметрии при распаде нейтральных K-мезонов.

1981 **К. М. Сигбан** (Упсала). Развитие электронной спектроскопии высокого разрешения.

Н. Бломберген (Гарвард) и **А.Л. Шавлов** (Станфорд). Развитие лазерной спектроскопии.

1982 **К. Вильсон** (Корнелл). Теория критических явлений при фазовых переходах.

1983 **С. Чандрасекар** (Чикаго). Теоретические труды в области строения и эволюции звезд.

1983 **У.А. Фаулер** (Калифорнийский технологический институт, Пасадена). Теоретические и экспериментальные исследования ядерных реакций, приведших к образованию химических элементов во Вселенной.

1984 **К. Руббиа** и **С. Ван дер Мер** (Европейский центр ядерных исследований, Женева). Вклад в исследования в области физики высоких энергий и в теорию элементарных частиц (открытие промежуточных векторных бозонов).

1985 **К. фон Клитцинг** (Штутгарт). Открытие квантового эффекта Холла.

1986 **Э. Руска** (Берлин). Фундаментальные труды по электронной оптике и создание электронного микроскопа.

Г. Биннинг и **Г. Popep** (Цюрих). Создание сканирующего туннельного микроскопа.

1987 **И.Г. Беднорц** и **К.А. Мюллер** (Цюрих). Открытие высокотемпературной сверхпроводимости в керамических материалах.

1988 **Л.М. Ледерман** (Батавия, Иллинойс), **М. Шварц** (Маунтин-Вью, Калифорния) и **Дж. Стейнбергер** (Женева). Доказательство существования двух типов нейтрино.

1989 **Н.Ф. Рамзей** (Гарвард). Разработка метода пространственно разделенных осциллирующих полей и его использование в водородном мазере и цезиевых атомных часах.

Х.Дж. Демелт (Университет Вашингтона, Сиэтл) и **В. Пауль** (Бонн). Развитие метода удержания одиночных ионов.

1990 **Дж. Фридман** и **Г. Кендалл** (Массачусетский технологический институт) и **Р. Тейлор** (Станфорд). Основополагающие исследования, имеющие важное значение для развития кварковой модели.

1991 **П.Ж. де Жен** (Коллеж де Франс, Париж). Исследование молекулярного упорядочения в сложных конденсированных системах, особенно в жидких кристаллах и полимерах.

1992 **Ж. Шарпак** (Высшая школа физики и химии, Париж и Европейский центр ядерных исследований, Женева). Вклад в развитие детекторов элементарных частиц.

1993 **Р. Халс** и **Дж. Тейлор** (Принстон). Открытие двойных пульсаров, что привело к новым возможностям в изучении гравитации.

1994 **Б. Брокхауз** (Университет Мак-Мастера) и **К. Шалл** (Массачусетский технологический институт). Технология исследования материалов путем бомбардирования нейтронными пучками.

1995 **М. Перл** (Станфорд) и **Ф. Райнес** (Ирвин, Калифорния). Экспериментальные разработки в области физики лептонов (за открытие тау-лептона и обнаружение нейтрино соответственно).

1996 **Д. Ли** (Корнел), **Д. Ошеров** (Станфорд) и **Р. Ричардсон** (Корнел). Открытие сверхтекучести гелия-3.

1997 **С. Чу** (Станфорд), **К. Коэн-Таннуджи** (Высшая нормальная школа, Париж) и **У. Филлипс** (Гейтерсберг). Работы по охлаждению и захвату атомов лазерным излучением.

Предметный указатель

В

Д

Е

Ж

З

И

К

Л

М

Н

О

П

Р

С

Т

У

Ф

Х

Ц

Ч

Ш

Щ

Э

Я

Оглавление